République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté : Mathématiques, Informatiques et Sciences de la matière
Département : Sciences de la matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Chimie

Présentée par

GHRIEB Hana

Intitulée

Etude spectroscopique et computationnelle de nouveaux complexes de transfert de charge entre la β-cyclodextrine et des accepteurs π

Soutenue le : **20/10/2022**

Devant le Jury composé de :

Mr	**SERIDI Achour**	**Pr**	Univ. de Guelma	Président
Mr	**KADRI Mekki**	**Pr**	Univ. de Guelma	Rapporteur
Mr	**BOUKHARI Abbes**	**Pr**	Univ. de Annaba	Examinateur
Mme	**BOUKHOUIETE Amel**	**Pr**	Univ. de Annaba	Examinatrice
Mme	**SERIDI Saida**	**MCA**	Univ. de Guelma	Invitée

Année Universitaire : 2022/2023

Table des matières

CHAPITRE III : Méthodes théoriques de la modélisation moléculaire

DEUXIEME PARTIE : Calculs ,Résultats et Discussions

CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux

CHAPITRE V : Résultats théoriques

Conclusion Générale

Annexe

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude, avant tout à Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la force pour mener à bout ce modeste travail.

Le présent manuscrit, qui est le fruit de longues années de recherches, n'aurait jamais vu le jour, si ce n'était l'assistance, la collaboration et la contribution de plusieurs personnes qui ont œuvré et veillé à ce qu'il s'achève et prenne cette forme. Il m'est bien agréable de leur adresser mes remerciements et ce n'est pas avec ces quelques termes, si vénérables soient-ils, que j'arriverai à leur rendre hommage ni leur avouer reconnaissance et gratitude.

La personne à qui je m'adresserai en premier c'est monsieur le professeur Mekki KADRI, directeur du laboratoire de chimie physique (LCP), à qui je dois beaucoup. Sans son aide précieuse, et surtout ses conseils qui m'ont été d'un apport démesuré, ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien. Il m'a fait l'honneur de diriger ce travail.

Je tiens à remercier également les membres de jury ; Pr SIRIDI Achour, en sa qualité du président, Pr BOUKHARI Abbes et Pr BOUKHOUIETE Amel qui ont accepté d'évaluer et de juger ce travail, qu'il me soit ainsi permis de leur exprimer si humblement les meilleurs formules de respect et mes vifs remerciements.

Mes sincères et vifs remerciements vont à monsieur le professeur GHRIEB Lassaad, enseignant de l'université de Guelma, pour son aide et ses conseils précieux.

Un remerciement particulier s'adresse au docteur GHRIEB Sifi, qui m'a accueilli dans son laboratoire à Boumerdès, qu'il trouve ici toutes les expressions de mon respect

Je voudrai en fin rendre un hommage particulier à la patience de mes parents qui ne se sont guère fatigués de prier pour moi, de me supporter, de me soutenir, surtout que je dérange toujours leur quiétude jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement content de moi et pour moi. Sans omettre d'émettre un grand merci à tous mes frères et sœurs ainsi que tous les miens.

Résumé

Un nouveau complexe de transfert de charge comprenant une liaison hydrogène entre la β-cyclodextrine avec les deux accepteurs π tétracyanoéthylène (TCNE) et dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) a été étudié théoriquement par la méthode B3LYP/6-31G (d,p) et expérimentalement par les techniques RMN du ^{1}H et IR-TF. L'étude par spectroscopies IR-TF et RMN du ^{1}H a confirmé que la réaction a précédé la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC).

La stoechiométrie des complexes CT obtenus a été déterminée comme étant de 1:1 pour les deux complexes. Les distinctions remarquées dans les bandes vibrationnelles observées du complexe et de leurs constituants pour les groupes fonctionnels, c'est-à-dire C = O, O–H, C≡N, C–H et C–Cl participant à la formation des liaisons Hydrogène, affirment la formation du complexe actuel.

Les complexes CT ont été formés par transfert de proton de β-CD vers DDQ et TCNE montrant des liaisons N^{+}--H–O^{-} et C=O^{+}--H–O^{-}. Comprendre l'interaction entre le donneur et l'accepteur capable d'interpréter l'interaction donneur-accepteur et le mécanisme d'action entre ces composés.

L'énergie d'optimisation, l'énergie de complexation, les paramètres géométriques, les charges atomiques de Mullikan, les énergies LUMO et HOMO ainsi que l'optique non linéaire (NLO) ont été calculés et interprétés ; ils ont fortement référé la grande stabilité du complexe à l'existence d'un transfert de charge à côté de la liaison hydrogène dans le composant.

En outre, les calculs de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) et de l'orbitale de liaison naturelle (NBO) ont été analysés et discutés ; ils démontrent clairement qu'un transfert de charge se produisait entre les molécules DDQ, TCNE et la β-CD.

Mots clés: Complexe, β-Cyclodextrine, Transfert de charge, DDQ, TCNE, Transfert de proton, QTAIM, Liaisons hydrogène.

Abstract

A novel charge transfer complex including hydrogen bonding between β-cyclodextrin with the two π-acceptors tetracyanoethylene (TCNE) and dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) have been investigated theoretically by B3LYP/6-31G (d,p) method and experimentally by ^{1}H NMR and FT-IR techniques. FT-IR and ^{1}H NMR spectroscopy investigation confirmed that the reaction precceded through charge transfer complex (CTC) formation.

The stoichiometrie of the obtained CT complexes was determinate to be 1:1 for all two complexes. The distinctions noticed in the observed vibrational bands of the complex and their constituents for functional groups i.e. C=O, O–H, C≡N, C–H and C–Cl participating in H-bond formation affirms the formation of present complex.

CT complexes was formed by proton transfer from β-CD to DDQ and TCNE showing N^{+}--H–O^{-} and C=O^{+}--H–O^{-} bondings. Understanding the interaction between donor and acceptor able to interpret the donor-acceptor interaction and acting mechanism between these compounds.

The optimization energy, complexation energy, geometrical parameters, Mullikan atomic charges, LUMO and HOMO energies as well as non-linear optical (NLO) were calculated and interpreted; they strongly referred the high stability of the complex to the existence of charge transfer beside hydrogen bonding in the formed.

In addition, Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and Natural Bonding Orbital (NBO) calculations were analysed and discussed; they clearly demonstrate that a charge transfer was occurring between DDQ, TCNE and β-CD molecules.

Key words: Complex, β-Cyclodextrin**,** Charge transfer, DDQ, TCNE, Proton transfer, QTAIM, Hydrogen bonding.

ملخص

تمت دراسة معقد جديد لنقل الشحنة يحتوي على رابطة هيدروجينية بين β-cyclodextrine مع متقبلين π (TCNE) tétracyanoéthylène و (DDQ) dichlorodicyanobenzoquinone نظريًا بواسطة طريقة B3LYP/6-31G (d,p) ، وتجريبيًا بواسطة تقنيات RMN ^{1}H و IR-TF . أكدت الدراسة التي أجراها مطياف RMN^{1}H وتقنيات IR-TF أن التفاعل يؤدي إلى تكوين معقد نقل الشحنة (CTC).

تم تحديد نسبة التكافؤ للمعقدات CT والمتحصل عليها لكلا المعقدين لتكون 1:1. الفروق التي لوحظت في النطاقات الاهتزازية المرصودة للمركب ومكوناتها للمجموعات الوظيفية، أي C=O و O–H و C≡N و C–H و C–Cl المشاركة في تكوين الرابطة H تؤكد تكوين المجمع الحالي.

تم تشكيل معقدات CT عن طريق نقل البروتون من β-CD إلى DDQ و TCNE بإظهار الروابط N^{+}--H–O^{-} و$C=O^{+}$--H–O^{-}.فهم التفاعل بين المتبرع والمقبول القادر على تفسير تفاعل المتبرع والمتقبل وآلية التمثيل بين هذه المركبات.

تم حساب وتفسير طاقة التحسين وطاقة التعقيد والمعلمات الهندسية وشحنات ميليكان الذرية وطاقات LUMO و HOMO بالإضافة إلى البصريات غير الخطية (NLO) ؛ وأشاروا بشدة إلى الاستقرار العالي للمركب وإلى وجود نقل الشحنة بجانب الرابطة الهيدروجينية في التكوين.

بالإضافة إلى ذلك، تم تحليل ومناقشة النظرية الكمية للذرات في الجزيئات(QTAIM) وحسابات الترابط الطبيعي المداري (NBO).لقد أظهروا بوضوح أن نقل الشحنة كان يحدث بين جزيئات DDQ و TCNE وβ-CD .

الكلمات المفتاحية: معقد β-Cyclodextrin ، نقل الشحنة ، DDQ، TCNE ، نقل البروتون ، QTAIM ،الرابطة الهيدروجينية.

Liste des Figures

<u>Liste des Schémas</u>

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

α-CD: Alpha-Cyclodextrine

β-CD: Beta-Cyclodextrine

γ-CD: Gamma- Cyclodextrine

$\mathcal{A}$: Affinité électronique du donneur et de l'accepteur

ATG: Analyse thermogravimétrie

AP: Affinité protonique

B3LYP: Becke's 3-paramètres hybrid functional using the Lee, Yang, Parr correlation functional

BCP: Bond critical point

CD: Cyclodextrine

CGTase: Cyclodextrines Glycosyl Transferase

CTC: Complexe de transfert de charge

CCP: Cage critical point

DDQ: 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

DFT: Density fonctional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la densité)

DSC: Differential scanning calorimetry

E_A: L'énergie de l'accepteur

E_D: L'énergie de donneur

f **:** Force de l'oscillateur

GGA: Generalized Gradient Approximation

GIAO: Gauge-Including Atomic Orbital

GTO: Gaussian Type Orbital

HF: Hartree Fock

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IR-TF: Infrarouge à transformée de Fourier

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LDA: Local Density Approximation

M05-2X, M06-2X: Minnesota Familly of the hybrid functionals of Truhlar and Zhao

MM: Molecular Mechanics

NBO: Natural bond orbital

NCP: Nuclear critical point

PM3: Parameterized Model number 3

PM6: Parameterized Model number 6

QM: Quantum Mechanics

QTAIM: Quantum Theory of Atoms In Molecules

RCP: Ring critical point

RDG: Gradient de la densité réduite

RMN: Nuclear Magnetic Resonance

STO: Slater Type Orbital

UV-vis: Ultraviolet-visible

Ψ_N : Fonction d'onde

Préambule

Le travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur en sciences à l'université 8 Mai 1945 Guelma, a donné lieu à la publication suivante (annexe) :

Ref: Hana GHRIEB, Mekki KADRI: **Spectroscopic and computational investigation of a novel charge transfer complex via hydrogen bonding between β-cyclodextrin with DDQ and TCNE: NBO, AIM, NLO and DFT analysis.**

DOI: https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.108057.4943

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La chimie est une science de la nature expérimentale qui étudie la composition de la matière et ses transformations. Elle joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, de les modifier, de les contrôler et d'inventer de nouvelles expressions **[1]**.

A l'interface entre la chimie, la biologie et la physique, nous trouvons la chimie supramoléculaire, comme elle est définie par l'un de ses principaux fondateur, Jean-Marie Lehn, lauréat du prix Nobel pour son travail dans ce domaine en 1987 ; « la chimie au-delà de la molécule « ou » la chimie des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire ». Elle porte sur les entités organisées, d'une complexité supérieure, et qui résultent de l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques maintenues ensemble par des interactions non covalentes **[2]**.

Les interactions non covalentes jouent un rôle constitutif dans la science des relations intermoléculaires. Les processus d'assemblage chimique et biologique, orchestrés par une liaison non covalente, sont dirigés par des expressions élégantes d'un comportement collectif à l'échelle moléculaire **[3]**. Dans la nature, ces interactions constituent le fondement du processus de vie lui-même, l'articulation de la fonction ultime, à la fois mécanique et cognitive. En chimie de synthèse, les interactions entre sous-unités moléculaires conçues de manière rationnelle conditionnent l'assemblage d'agrégats nanoscopiques dotés de fonctions ciblées. La recherche dans ce domaine s'inspire de tout, des mécanismes fondamentaux de la fonction aux caractéristiques structurelles des systèmes biologiques **[4-20]**.

Une compréhension claire et une description précise de la totalité des interactions entre les molécules sont essentielles pour le développement de la chimie supramoléculaire, en particulier l'élucidation des mécanismes des fonctions biologiques et le développement de nouvelles applications synthétiques dans la catalyse, la science des matériaux et la médecine **[21]**.

De nombreuses classes de molécules peuvent former des complexes par des interactions non covalentes. Ces dernières années, l'accent a été mis sur les cyclodextrines en tant qu'agents complexants (à savoir des ligands) et en tant que solubilisant dans les produits pharmaceutiques. Chaque année, les cyclodextrines font l'objet de plus de 3000 articles de recherche et de plus de 1500 brevets **[22]**.

Une recherche bibliographique sur les complexes d'inclusion avec la β cyclodextrine (βCD) a fait remarquer que ces associations formées suite à l'insertion partielle ou totale de l'invité dans la molécule hôte sont stabilisées par des différentes interactions non covalentes où la (βCD) joue le rôle dans la majorité des cas de donneur par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Dans ce cadre, il serait alors intéressant, d'estimer le rôle de cette interaction via la formation des complexes de transfert de charge avec les accepteurs π.

La complexation par transfert de charge revêt une grande importance dans les réactions chimiques, y compris l'addition, la substitution, la condensation, les systèmes biochimiques et biologiques **[23-25]**. Elle trouve également une large application dans nombreuses applications et de nombreux domaines, les divers domaines de matériaux optiques non linéaires, les matériaux électriquement conducteurs, la chimie de surface, les photocatalyseurs, le stockage d'énergie solaire, les semi-conducteurs organiques et l'étude de processus redox **[26-31]**.

Ce travail se propose de mener une étude physico-chimique de l'interaction entre la β-CD en tant que donneur et deux composés, à savoir, la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) et le tétracyanoéthylène (TCNE) en tant accepteurs π.

Dans la première partie menée expérimentalement, les complexes à l'état solide ont été synthétisés et caractérisés par la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier IR-TF, et par la technique de la résonance magnétique du proton RMN^{1}H.

La seconde partie a été consacrée à une étude par modélisation moléculaire au niveau DFT et à travers laquelle des informations complémentaires ont été obtenues : structure des complexes, propriétés électroniques et orbitales moléculaires.

La nature ayant joué un rôle dans la stabilisation de ces complexes a été étudiée en menant les analyses des orbitales moléculaire naturelle (NBO), théorie des atomes dans les molécules (QTAIM) et l'approche du gradient de densité (RDG).

<u>Ce manuscrit s'articule en deux grandes parties :</u>

- **<u>La première partie</u>** «*Synthèse Bibliographique*» de ce manuscrit se compose de trois chapitres. Un bref rappel bibliographique sur les complexes moléculaire, fait l'objet du **premier chapitre**. Des généralités sur le DDQ, le TCNE, les interactions non covalentes et le transfert de proton constituent le **deuxième chapitre**. Le **troisième chapitre** est consacré, à de brefs rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisé.
- **<u>La deuxième partie</u>** intitulée «*Calculs, Résultats et Discussions*» présente les études théoriques et expérimentales proprement dites menées dans ce travail et la discussion des résultats obtenus.

Elle comporte les chapitres quatre et cinq : Dans **le quatrième chapitre** sont décrites en détail, la synthèse et la caractérisation des complexes de transfert de charge entre la β-cyclodextrine et les accepteurs (DDQ et TCNE). **Le cinquième chapitre** rapporte une étude théorique par modélisation moléculaire de deux complexes : [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)].

Enfin, nous clôturons notre manuscrit par une **Conclusion Générale** et une annexe.

Références bibliographiques

[1] La chimie supramoléculaire: Concepts et perspectives Jean-Marie Lehn, **1997**, 1–3

[2] J. Lehn; Perspective en chimie supramoléculaire Bull des Académie Société Lorraines des Sci. 30, **1991**, 145–163.

[3] H. J. Schneider, Angew. Chem. Int. Ed., 48, **2009**, 3924–3977.

[4] J. W. Steed; J. L. Atwood, Supramolecular Chemistry, John Wiley & Sons: West Sussex ed., UK, **2000**.

[5] F. Vögtle, Supramolecular Chemistry: An Introduction, Wiley ed., New York, **1993**.

[6] G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 2366–2393.

[7] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, Supramolecular Chemistry, Oxford University Press ed., Oxford, **1999**.

[8] H. J. Schneider, A. Yatsimirski, Principles and Methods in Supramolecular Chemistry, Wiley ed., Chichester, **2000**.

[9] Y. Inoue, G. Gokel, M. Dekker, Cation Binding by Macrocycles New York, **1990**.

[10] M. Kruppa, B. Konig, Chem. Rev., 106, **2006**, 3520–3560.

[11] R. Paulini, K. Muller, F. Diederich, Angew. Chem. Int. Ed., 44, **2005**, 1788–1805.

[12] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. Int. Ed., 42, **2003**, 1210–1250.

[13] R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, Angew. Chem. Int. Ed., 47, **2008**, 8794–8824.

[14] L. R. Nassimbeni, Acc. Chem. Res., 36, **2003**, 631–637.

[15] C. A. Hunter, Angew. Chem. Int. Ed., 43, **2004**, 5310–5324.

[16] H. J. Schneider, Chem. Soc. Rev., 23, **1994**, 227–234.

[17] H. J. Schneider, A. K. Yatsimirsky, Chem. Soc. Rev., 37, **2008**, 263–277.

[18] H. Gohlke, G. Klebe, Angew. Chem. Int. Ed., 41, **2002**, 2645–2676.

[19] R. R. Arvizo, A. Verma, V. M. Rotello, Supramol. Chem., 17, **2005**, 155–161.

[20] D. H. Williams, E. Stephens, D. P. O'Brien, M. Zhou, Angew. Chem., Int. Ed., 43, **2004**, 6596–6616.

[21] C. Estarellas Martín «Theoretical and Experimental Study of Cooperativity Effects in Noncovalent Interactions» thèse de doctorat, Université des îles Baléares, Espagne, **2012**.

[22] T. Loftsson, Int. J. Pharm., 531, **2017**, 276–280.

[23] T. Roy, K. Datta, M.K. Nayek, A.K. Mukharjee, M. Banerjee, B.K. Seal, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, **1999**, 2219–2223.

[24] D.K. Roy, A. Saha, A.K. Mukherjee, pectrochim. Acta A., 61, **2005**, 2017–2022.

[25] A.M. Slifkin, Charge-Transfer Interaction of Biomolecules, Academic Press, New York, **1971**.

[26] F. Yakuphanoglu, M. Arslan, Solid State Commun., 132, **2004**, 229–234.

[27] F. Yakuphanoglu, M. Arslan, Opt. Mater, 27, **2004**, 29–37.

[28] F. Yakuphanoglu, M. Arslan, M. Kucukislamoglu, M. Zengin, Sol. Energy., 79, **2005**, 96–100.

[29] S.M. Andrade, S.M.B. Costa, R.J. Pansu, Colloid Interface Sci., 226, **2000**, 260–268.

[30] R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg, Synth. Met., 114, **2000**, 61–64.

[31] A. Eychmuller, A.L. Rogach, Pure Appl. Chem., 72, **2000**, 179–188.

[32] J. P. Doucet, J. Weber. Computer-aided molecular design: Theory and application, Academic Press, London, **1996**, 266.

Partie 1

Synthèse Bibliographique

CHAPITRE I

COMPLEXES MOLECULAIRES :

Inclusion et transfert de charge



I. Les complexes moléculaires

La complexation moléculaire impliquant deux molécules neutres. Il peut s'agir de l'inclusion si l'hôte est une macromolécule pouvant inclure partiellement ou totalement la molécule de l'invité, ou de transfert de charge si l'une des molécules est donneuse de charge et l'autre accepteuse.

I.1 Les cyclodextrines

I.1.1 Introduction

La discipline de la chimie supramoléculaire fit son apparition dans les années 70, basée sur l'association entre deux ou plusieurs espèces chimiques, elle est édifiée non pas à l'aide de liaisons covalentes (liaisons intramoléculaires connectant les atomes entre eux pour former des molécules) mais, par des interactions intermoléculaires. La majorité de ces interactions sont du type hôte-invité (host-guest) ou complexe d'inclusion. L'un des premiers chimistes qui s'orienta vers ces interactions intermoléculaires fut Jean-Marie Lehn **[1]**, qui réussit en 1969 à synthétiser des molécules tridimensionnelles creuses capables d'enfermer des cations à l'intérieur d'une cavité « crypte », qui sont constituées d'atomes d'azote de carbone et d'oxygène.

En 1987, D.J.Cram, J.M Lehn et C.J.Pedersen reçurent le prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur le développement et les applications des molécules qui peuvent se reconnaitre entre-elles et choisir avec quelles autres molécules elles formeront un complexe. Les trois chercheurs travaillaient respectivement sur les Cryptands et les éthers couronnes.

Les complexes sont formés à partir d'une espèce réceptrice (hôte) qui inclut plus ou moins profondément un substrat moléculaire ou ionique (invitée), de ce fait une ou plusieurs molécules peuvent être « encapsulées » dans une ou deux molécules de cyclodextrine (CD). Cette inclusion n'est, en général, pas accompagnée de la formation d'une liaison covalente ou de coordination, car leurs énergies sont en général bien plus faibles que celles des liaisons covalentes, les édifices intermoléculaires peuvent se faire et se défaire à une vitesse dépendant de leur nature, de leur nombre, et de leur disposition. Ainsi, les processus d'interactions et de reconnaissances moléculaires sont gouvernés uniquement par des forces dites faibles.

I.1.2 Historique

Les cyclodextrines ont été isolées pour la première fois par Villiers **[2]** en 1891, grâce à l'expérience de la dégradation de l'amidon par une souche de micro-organismes (l'amylase de Bacillus macerans : cyclodextrinase). Villiers met en évidence deux produits (probablement

l'α- et la β-cyclodextrine) ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles de la cellulose. Les cyclodextrines ont été caractérisées en 1903 par Schardinger **[3]** en tant que oligosaccharides cycliques ; c'est pour cette raison qu'elles sont nommées dextrines de Schardinger dans les premières publications traitant des cyclodextrines. En 1938 Freudenberg et al. **[4,5]** ont mis en évidence que les cyclodextrines sont construites à partir d'unités de D-glucoses liées entre elles par des liaisons α (1→4) glucosidiques. Freudenberg et al, ont découvert que les cyclodextrines étaient capables de former des complexes d'inclusion, et déterminent entièrement la structure de la γ-cyclodextrine **[6]**. Dans les années 1950, le groupe de French **[7]** et celui de Cramer **[8]** ont intensément travaillé sur la synthèse et la purification de complexes de cyclodextrines. Le premier brevet concernant l'application des cyclodextrines pour la mise en forme d'un composé à activité biologique sera déposé par Freudenberg **[9]** en 1953. A partir de ce moment, l'étude des cyclodextrines prend un essor considérable : fabrications industrielles, synthèse de cyclodextrines modifiées, synthèse de complexes d'inclusion, etc. Dans les années 1970-80, Szejtli **[10,11]**, appelé aussi "godfather" des cyclodextrines apporte une importante contribution dans le domaine. Depuis 1970, on dénombre un peu plus de 130000 documents traitant des cyclodextrines (publications, brevets, abstracts).

I.1.3 Propriétés des cyclodextrines

I.1.3.1 Propriétés structurales

Les CDs sont des oligosaccharides cycliques constitués d'unités D-glucosidiques obtenus par la dégradation enzymatique de l'amidon, plus particulièrement de sa composante linéaire, l'amylase, *via* l'enzyme CGTase. Cela permet l'obtention des α-, β- et γ-CDs, aussi appelées CDs natives, dont les lettres grecques désignent leur nombre d'unités glucosiques : α pour6, β pour 7 et γ pour 8 (**Figure I.1**)

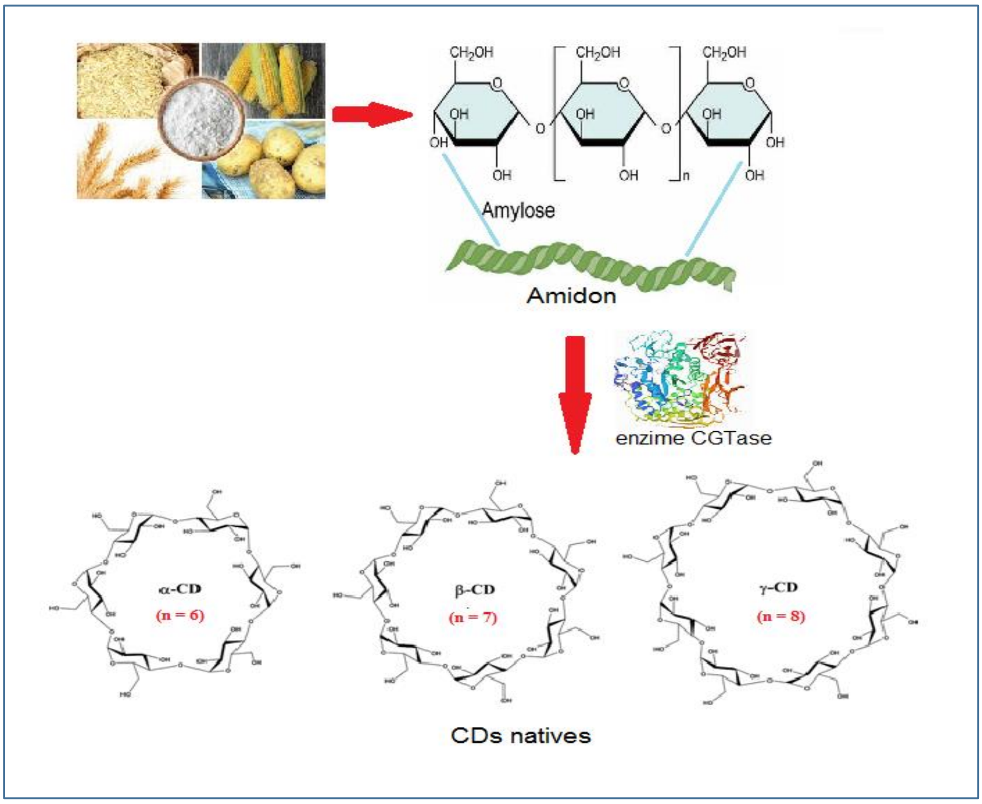


Figure I.1 CDs obtenues de la dégradation enzymatique de l'amidon par la CGTase.

Les CDs sont composés d'unités glucopyranoses sous une conformation chaise **[12]** C1, liées entre elles par des liaisons α (1→4). C'est cette conformation qui conduit à une structure de type cône tronqué de l'anneau oligosaccharidique. Tous les groupements hydroxyles secondaires (liés aux C2 et C3) sont placés sur la face la plus large du cône, appelée face secondaire. Les hydroxyles primaires (liés aux C6) se trouvent quant à eux sur la face la plus étroite, la face primaire (Figure I.2). Etant donné que les fonctions hydroxyles sont placées à l'extérieur de l'anneau, elles rendent hydrophile la surface externe des CDs qui, par conséquent, sont solubles dans l'eau. Pour sa part, l'intérieur du cône comprend les liaisons C–H (notamment des C3, C5 et C6) et les –*O* glycosidiques, rendant la cavité de la CD plus hydrophobe (Figure I.2) **[13]**.

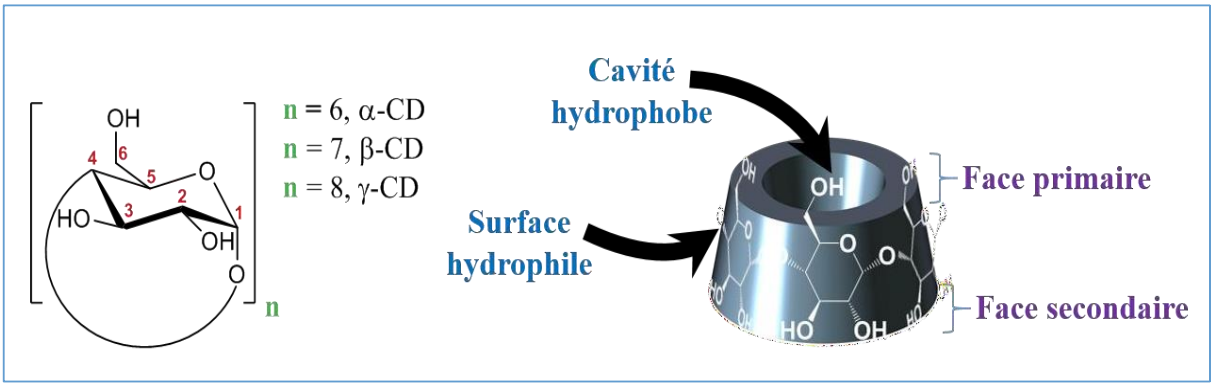


Figure I.2 Structure caractéristique des CDs.

De plus, le groupement hydroxyle du C2 d'une unité glucose peut établir une liaison hydrogène avec le groupement hydroxyle du C3 du glucose adjacent (Figure I.3). Cela permet donc de stabiliser la molécule et l'influence de cette liaison hydrogène sera discutée dans le paragraphe suivant.

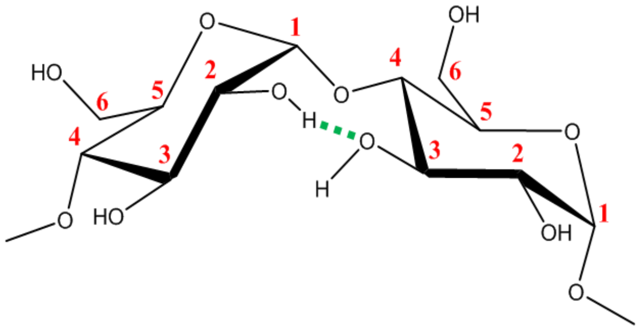


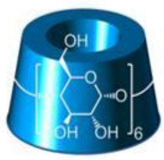
Figure I.3 Représentation de la liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxyle du C2 d'un glucose et le groupement hydroxyle du C3 du glucose adjacent d'une CD.

Concernant les trois CDs natives, l'α-CD présente une ceinture de liaisons hydrogène incomplète puisqu'une de ses unités glucoses est dans une forme distordue. Ainsi, à la place de former 6 liaisons hydrogène, seulement 4 sont simultanément possibles. Dans le cas de la β-CD, cette ceinture de 7 liaisons hydrogène lui donne une structure rigide qui empêche son hydratation et diminue ainsi sa solubilité dans l'eau. En effet, la β-CD est la moins soluble des CDs natives (18,5 g/L contre 145 g/L pour l'α-CD). La γ-CD, pour sa part, dispose d'une structure non coplanaire et plus flexible, se présentant ainsi comme la plus soluble des CDs natives (232 g/L contre 145 g/L pour l'α-CD) mais aussi la moins stable chimiquement **[10]**.

I.1.3.2 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques des cyclodextrines naturelles α, β et γ sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques des cyclodextrines naturelles

	 **α-CD**	 **β-CD**	 **γ-CD**
Nombre d'unités glucose	6	7	8
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C(g/L)	145	18,5	232
Diamètre de la cavité (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Diamètre de la périphérie (Å)	14,6 ±0,4	15,4 ±0,4	17,5 ±0,4
Hauteur du cône (Å)	7,9 ±0,1	7,9 ±0,1	7,9 ±0,1
Volume de la cavité (Å^3)	174	262	427
Nombre de molécules d'eau dans la cavité	6-8	11-12	13-17
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ à 25°C	+ 150,5	+ 162,5	+ 177,4

I.1.4 Domaines d'application des cyclodextrines

La propriété d'inclusion des cyclodextrines, mise en évidence dans les années 1930 et largement acceptée à partir des années 1950, est à l'origine de la plupart des applications industrielles. Grâce à cette propriété, les cyclodextrines sont impliquées dans différents domaines industriels, tels que la pharmacie, la chimie analytique, l'environnement, la cosmétique, le textile, l'alimentation, etc. . . .

Dans le domaine pharmaceutique les cyclodextrines sont généralement utilisées pour améliorer la solubilité de médicaments **[14]**. En raison de leur capacité à changer les propriétés des molécules invitées par la formation d'un complexe d'inclusion, elles agissent généralement en tant que système de transport de molécules bioactives à travers les membranes biologiques.

On les trouve aussi pour le masquage des effets secondaires, ainsi que le stockage et l'absorption du médicament, les cyclodextrines étant dégradables par une enzyme, l'α-amylase, provenant de micro-organismes de la flore intestinale **[15]**. La plupart des médicaments à base de cyclodextrines sont administrés par voie orale (tablettes, dragées, sirops. . .). Elles peuvent encore éliminer une odeur ou un goût désagréable.

Elles jouent un grand rôle dans les sciences environnementales, notamment pour la solubilisation de contaminants organiques, pour l'enrichissement et le déplacement des polluants organique et des métaux lourds du sol de l'eau et de l'atmosphère. Les cyclodextrines sont utilisés dans le traitement de l'eau afin d'éliminer les agents contaminants comme le phénol, le p-chlorophénol ou le benzène **[14]**. Elles sont également présentes dans la formulation de certains pesticides **[14]**.

Les cyclodextrines ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine alimentaire, elles forment des complexes d'inclusion avec une variété de molécules comprenant des arômes, des graisses et des colorants. Elles sont utilisées pour masquer des composants indésirables, ou relarguer des constituants désirés tels que les arômes **[16]**. Dans l'industrie cosmétique, ses principaux avantages sont la stabilisation et le contrôle des odeurs, la diminution de la volatilité des parfums et les procédés permettant d'augmenter la conversion d'une substance liquide à sa forme solide par précipitation du complexe d'inclusion. On peut les trouver dans les dentifrices, les crèmes corporelles, les adoucissants. . . **[14]**

Le « finissage » du textile est aussi un secteur où les cyclodextrines attirent l'attention. Elles peuvent être directement greffées sur les textiles dans le but toujours d'éliminer ou masquer des odeurs gênantes, comme la fumée de cigarette. Elles permettent aussi de renforcer la prise de colorants par le tissu afin de réduire la quantité de colorant perdue au lavage **[17]**.

Les cyclodextrines sont également très utilisées dans les techniques séparatives (HPLC, CPG) ou elles servent d'additifs dans les phases stationnaires ou mobiles pour améliorer les séparations **[18]**.

I.2 Complexe d'inclusion

I.2.1 Introduction

La propriété la plus caractéristique des cyclodextrines est leur aptitude à former des complexes d'inclusion en solution aqueuse avec des molécules dont la taille et l'hydrophobicité correspond à celle de leur cavité **[19]**. Cette propriété a été mise en évidence dans les années 1930 **[20,21]**. Le terme « complexe d'inclusion » a été présenté en 1950 **[8]**.

Un complexe d'inclusion est une association moléculaire entre une ou plusieurs

molécules dont l'une est l'hôte (le récepteur) et l'autre l'invitée (le substrat), sous l'effet d'interactions faibles **[22]**. Donc, aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation aisée du complexe formé.

La molécule « invitée » est alors encapsulée de façon totale ou partielle, le récepteur jouant le rôle de molécule « hôte ». Les tailles respectives de la cyclodextrine et du substrat conditionnent généralement la stœchiométrie du complexe **[23,24]**.

I.2.2 Principe de formation du complexe d'inclusion

Les cyclodextrines peuvent donc se comporter comme des molécules « refuges » capables d'inviter dans leur espace interne, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des **complexes d'inclusion**.

Le phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et CD/solvant), qui conduisent à l'état thermodynamique le plus stable.

La cavité apolaire de la CD est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorables (interactions polaire / apolaire). Ces molécules d'eau pourront donc être facilement substituées par une "molécule invitée" appropriée, moins polaire que l'eau (Figure I.4).

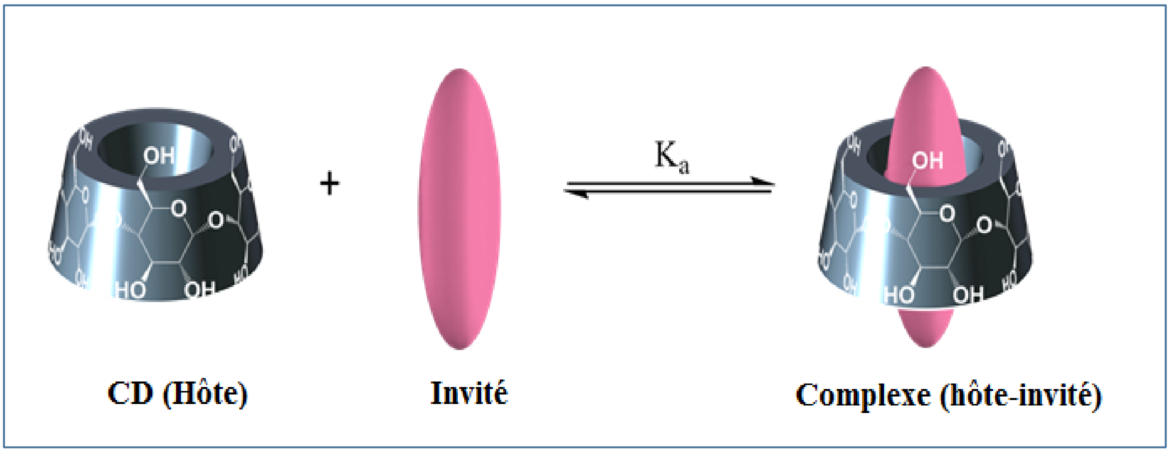


Figure I.4 Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion.

La formation d'un complexe est un processus réversible gouverné par un équilibre thermodynamique entre l'invité libre, l'hôte libre et le complexe sous forme :

$$CD+I \leftrightarrow CD{-}I \qquad (I.1)$$

La constante d'association Ka est définie par l'équation (I.2), qui est le rapport entre la concentration du complexe CD/I et le produit des concentrations de la CD et de la molécule invitée I :

$$K_a = [CD\text{–}I]/[CD]\,[I] \qquad (I.2)$$

I.2.3 Stœchiométrie du complexe d'inclusion

Les complexes formés entre la (les) cyclodextrine(s) "hôte(s)" et la (les) molécule(s) "invitée(s)" peuvent être de plusieurs types **[25]**: on distingue les complexes d'inclusion (1-6) (hôte : invité) et les complexes d'association (7).

La Figure I.5 résume les nombreux exemples de complexes CD-invité, avec divers arrangements structuraux.

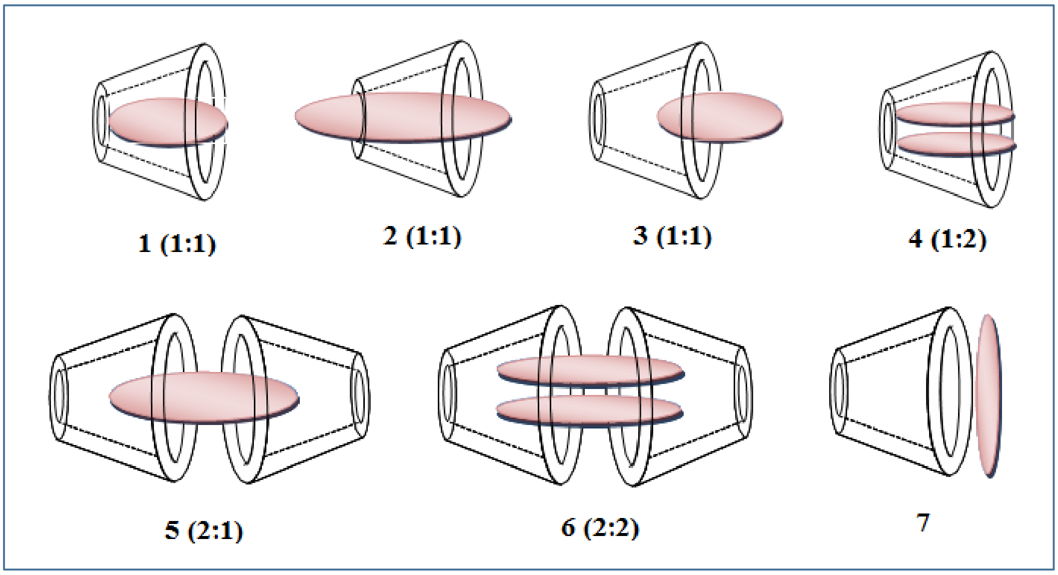


Figure I.5 Représentation schématique des différents types du complexe d'inclusion de cyclodextrine.

I.2.4 Forces impliquées dans les complexes d'inclusion des cyclodextrines

Le phénomène de complexation est la résultante de nombreuses interactions mettant en jeu la molécule hôte, la molécule invitée et le solvant et conduisant à l'état thermodynamique le plus stable. La nature et l'importance relative des différents phénomènes responsables de la formation d'un complexe CD-soluté sont encore mal connues et font toujours l'objet d'une controverse. Les forces motrices les plus discutées sont les suivantes **[26]**:

1. Interactions électrostatiques (ion-ion, ion-dipôle, dipôle-dipôle).
2. Interactions de van der Waals (dipôle-dipôle induit, dipôle induit-dipôle induit).

3. Interactions hydrophobes.
4. Liaisons hydrogènes (qui sont en fait de nature électrostatique).
5. Soulagement des contraintes de conformation de la CD (tension).
6. Exclusion des molécules d'eau initialement présentes dans la cavité.
7. Interactions de transfert de charges (type d'interaction de van der Waals).

I.2.5 Conséquences de la complexation et applications

L'inclusion des molécules invitées dans la cavité des CDs constitue une encapsulation moléculaire et ces molécules voient leurs propriétés modifiées. Parmi ces modifications, on peut citer **[27, 28]**:

(1) modification de l'activité chimique de la molécule invitée

- ✓ certaines substances réactives sont protégées par l'inclusion et peuvent ainsi être mélangées à d'autres substances à moindre risque,
- ✓ des réactions chimiques peuvent être réalisées sélectivement par inclusion de certains groupements fonctionnels (les CDs jouent alors le rôle de catalyseurs),
- ✓ certaines réactions peuvent être favorisées ou, à l'opposé, supprimées.

(2) modification des propriétés physico-chimiques de la molécule invitée

- ✓ des substances peu solubles dans l'eau voient leur solubilité s'accroître par addition de CDs,
- ✓ la couleur de certaines substances peut être altérée puisque, généralement, l'inclusion induit un changement des propriétés spectrales de l'invité,
- ✓ certains goûts déplaisants peuvent être éliminés.

(3) stabilisation de substances sensibles à la lumière ou à l'oxygène

(4) fixation de substances très volatiles

- ✓ le stockage et le maniement de certaines substances toxiques peuvent être améliorés,
- ✓ la quantité de substance volatile peut être économisée puisque l'évaporation est réduite,
- ✓ les quantités de substances aromatiques et actives physiologiquement peuvent être facilement quantifiées.

I.3 Complexes de transfert de charge

Un complexe de transfert de charge (CTC) ou complexe électron-donneur-accepteur est une association de deux ou plusieurs molécules, ou de différentes parties d'une grosse molécule, dans lequel une fraction de la charge électronique est transférée entre les entités moléculaires. Le résultat électrostatique d'attraction fournit une force de stabilisation pour le complexe

moléculaire. La molécule de la source à partir de laquelle la charge est transférée est appelée le donneur d'électrons et l'espèce de réception est appelé accepteur d'électrons. La nature de l'attraction dans un complexe de transfert de charge n'est pas une liaison chimique stable, et est donc beaucoup plus faible que les forces covalentes. Beaucoup de ces complexes peuvent subir une transition électronique dans un état électronique excité. L'énergie d'excitation de cette transition se produit très fréquemment dans la région visible du spectre électromagnétique, qui produit la couleur intense caractéristique de ces complexes.

Le terme complexe de transfert de charge (CTC) a été introduit par Mulliken **[29,30]**. Pour définir un nouveau type de produit d'addition pour expliquer le comportement de certaines classes de molécules qui ne sont pas conformes aux modèles classiques de type ioniques, covalentes, et la coordination des composantes de liaison hydrogène, bien que ces produits d'addition conservent largement une partie des propriétés des composantes. Certains changement sont évidents, par exemple: solubilité, diamagnétique et le paramagnétique. D'autres différences ont également été trouvées par des techniques électrochimiques.

Mulliken **[31,32]** a également montré que les interactions de transfert de charge au sein d'un complexe moléculaire constitué d'un donneur d'électrons; D et un accepteur d'électrons; A, cause d'une résonance avec un transfert de charge de D à A :

$$D + A \rightarrow D^{+} A^{-} \rightarrow D^{+} + A^{-} \qquad (I.3)$$

Les complexes de transfert de charge (CTC) qui proviennent d'une faible interaction entre donneur d'électrons et molécules accepteurs en équilibre biomoléculaire ou dans des composés modèles interaction intramoléculaire.

En général, le transfert de charge complet conduit à une liaison ionique dans une interaction simple paire d'ion radical **[33]**.

Un complexe de transfert de charge résulte d'un rapport partiel d'un électron à partir d'une molécule donneur ou, plus rarement, d'une entité atomique à une acceptation. Un tel transfert partiel ne doit pas être interprété comme signifiant qu'il est le seul, ni même le mode dominant par lequel le complexe est stabilisé. Le transfert de charge partielle, ici, signifie que le transfert d'électrons passe relativement plus de temps dans le voisinage de la molécule d'accepteur (A) que dans celui de la molécule donneuse (D).

I.3.1 Développement historique de la théorie de transfert de charge

Le travail expérimental classique qui a mené à la théorie moderne du complexe de transfert de charge est celui de Benesi et de Hildebrand **[34,35]** qui ont étudié l'effet de divers

solvants sur les spectres d'absorption de l'iode moléculaire. Ils ont constaté qu'un mélange d'hydrocarbures aromatiques (benzène) et d'iode possède des maxima d'absorption ne figurant pas dans les spectres de benzène ou l'iode. Ils ont attribué cette nouvelle bande à la formation d'un produit d'addition entre les deux composés, et ont commencé à examiner la nature de ce nouveau produit appelé complexe, par modification des substituants sur le benzène. Ces modifications spectrales sont le résultat de l'addition d'électrons avec la libération des groupes au benzène. Ils ont conclu que ces complexes sont le résultat d'une interaction acide-base au sens de Lewis. Cette étude expérimentale systématique, fournie par Mulliken **[36]** a permis de tirer une théorie acceptable de ce phénomène.

Il est noté depuis longtemps que les explications théoriques des complexes sont fondées sur les descriptions de valence. On comprit alors que de nouvelles propriétés d'absorption qu'une nouvelle entité chimique a été présente et la seule façon preuve de la formation de la nouvelle substance chimique serait à travers de la formation d'une liaison. Il n'est donc pas surprenant que les premières théories de Sudborough **[37]** fassent la suggestion selon laquelle les complexes sont de nature covalente. L'idée que la formation du complexe a été liée à la formation de liaisons covalentes a persisté pendant trente ans. La structure a été d'abord expliquée en termes de modèle de l'atome de Bohr par Sidgwick **[38]** qui cherchait à tirer un ensemble de règles de valence générales. Dans la même année le sujet de valence a été abordé dans une réunion de la Société de Faraday, dans un article présenté par Fowler **[39]**, la nature covalente de composés de coordination a été soulignée et il a été suggéré que la complexation est le résultat de la mise en commun ou l'association d'orbitales (à ce moment-là la mécanique quantique était appliquée aux problèmes de structure atomique).

La supposition de la formation de liaison apparaît dans les discussions ultérieures où Fowler **[40]** soutient que la formation du complexe est impossible dans le cas où un seul électron peut être partagé; et ce, malgré une remarque contradictoire de Bragg **[41]** qui, sur la base d'études de diffraction des rayons X, a indiqué qu'il existe des forces entre les molécules organiques beaucoup plus faibles que les forces de valence. Il a noté que les distances entre les molécules complexées étaient plus importantes que celles entre les atomes dans les molécules et il a conclu que les forces entre les molécules complexantes étaient plus faibles.

Pfeiffer **[42]** de sa part a indiqué que la complexation est le résultat de la force résiduelle de valence. La théorie de Pfeiffer a été considérée comme inacceptable par Bennett et Willis **[43]** qui ont estimé que la valence résiduelle ne pourrait pas expliquer la stœchiométrie de nombreux complexes ni leur stabilité en solution, et ils ont donné comme exemple le complexe entre le benzène et des composés nitrés :

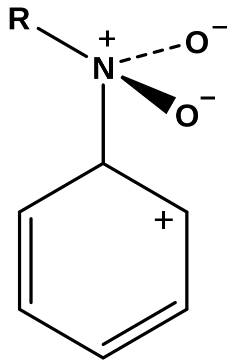


Figure I.6 Complexe entre le benzène et des composés nitrés.

La vue la plus extrême jugeant les forces électrostatiques responsables de la formation du complexe était celle de Weiss **[44]** qui a considéré que les formes ioniques des molécules comme parties composées du complexe. Il a proposé :

$$A + B \rightarrow [AB]_t \rightarrow A^+ B^- \qquad (I.4)$$

Weiss a proposé que la fonction d'onde totale du complexe puisse être écrite comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde qui décrivent le système de van der Waals (forces de dispersion de LONDON) et des interactions ioniques. XJN

La détermination du coefficient de pondération est définie comme la différence I – $\mathscr{A}$, où I est le potentiel d'ionisation et $\mathscr{A}$ l'affinité électronique du donneur et de l'accepteur, respectivement. Dans le cas ou I– $\mathscr{A}$ est petit, le complexe formé est de caractère ionique, ces idées ont été justifié plus tard par Benesi et Hildebrand.

Le développement de la théorie des complexes de transfert de charge par la suite s'est grâce aux études de Benesi et Hildebrand.

I.3.2 Théorie de Mulliken (théorie donneur-accepteur)

Mulliken **[45,46]** s'est consacré à l'étude des complexes par transfert de charge, sa théorie s'applique au transfert électronique complet ou partiel d'un partenaire à l'autre du complexe de TC qui se traduit généralement par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption caractéristique en spectroscopie ultraviolette. La théorie de Mulliken s'applique seulement aux cas ou le donneur et l'accepteur sont des molécules neutres aux couches saturées.

Mulliken a exprimé la théorie de transfert de charge en termes de mécanique quantique **[36, 47,48]**. Selon cette théorie, l'interaction d'un état fondamental non lié Ψ_0 (DA) et d'un état excité polarisé Ψ_1 ($D^+ A^-$) conduirait à :

- Un état fondamental stabilisé dont la fonction d'onde Ψ'_0 est donnée par :

$$\Psi'_0 = \Psi_0(DA) + \lambda\Psi_1(D^+A^-) \quad (I.5)$$

- Un état excité de TC dont la fonction d'onde est :

$$\Psi'_1 = \Psi_1(D^+A^-) + \mu\Psi_0(DA) \quad (I.6)$$

Les coefficients λ et μ sont en général négligeables devant l'unité.

Il considère que la bande de TC du complexe est associée à la transition électronique $\Psi'_0 \rightarrow \Psi'_1$. Ce calcul peut être généralisé et on peut inclure un troisième terme correspondant à la structure (D^-A^+) dont la fonction d'onde est Ψ_2.

Une autre terminologie, utilisant les coefficients a, b et c à la place de λ et μ, a également été utilisée pour exprimer la théorie de transfert de charge en termes de la mécanique quantique. Dans ce cas, lorsque le donneur D (base faible) et l'accepteur A (acide faible) sont dans leurs états fondamentaux symétriques, la fonction d'onde du complexe moléculaire $\Psi_N(DA)$ s'exprime par l'équation :

$$\Psi_N(DA) = a\Psi_0(DA) + b\Psi_1(D^+A^-) + c\Psi_2(D^-A^+) \quad (I.7)$$

- la fonction d'onde non liante Ψ_0 correspond aux structures dans lesquelles la liaison est dûe aux forces intermoléculaires classiques (dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, etc) ou aux dispersions de London.
- La fonction Ψ_1 se rapporte à la liaison semi-polaire qui existe quand un électron est transféré du donneur D à l'accepteur A, de sorte, qu'en plus des forces classiques reliées à Ψ_0.
- La fonction d'onde Ψ_2 correspond à la structure D^-A^+.
- Les coefficients a, b, c, sont tels que c << b et que le rapport b^2/a^2 est généralement très petit.

L'énergie E de l'état fondamental associée à la fonction d'onde totale du complexe est :

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES)^2 \quad (I.8)$$

W_0 : énergie associée à la structure (DA) et elle est donnée par l'intégrale :

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau \quad (I.9)$$

W_1 : énergie associée à la structure (D^+A^-) **[49]**.

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 d\tau \quad (I.10)$$

H : Hamiltonien d'un complexe formé d'un nombre entier les noyaux et les électrons

S_{01} : recouvrement de fonctions correspondantes aux structures (DA) et (D^+A^-).

$$S_{01} = \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau \quad (I.11)$$

H_{01} : Energie d'interaction de (DA) et (D^+A^-).

$$H_{01} = \int \Psi_1 H \, \Psi_0 d\tau \quad (I.12)$$

I.3.3 Liaison et énergie de formation de liaison dans les complexes de TC

Les effets de transfert de charge sont proches des effets d'association. Ils sont dûs à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque deux molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre a une forte affinité électronique ; il en résulte la formation d'un CTC entre le donneur d'électrons du couple et l'accepteur :

$$D + A \longrightarrow [D^{+\delta}, A^{-\delta}]$$

Le transfert partiel d'électrons du donneur vers l'accepteur modifie les paramètres structuraux (longueurs et angles de liaison) et les charges des couples. L'intensité de l'effet de stabilisation supplémentaire dépend du recouvrement entre les orbitales du donneur et de l'accepteur. L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des liaisons de van der Waals et celle des liaisons covalentes faibles. Elle augmente lorsque les orientations respectives des molécules permettent le plus grand recouvrement, ce qui confère à ces liaisons un rôle important dans la détermination de la structure cristalline pour certains cristaux moléculaires.

Les distances séparant les donneurs et les accepteurs dans les complexes d'addition à l'état cristallin, sont très grandes devant celles correspondant aux liaisons de covalence **[50]**. Elles sont aussi beaucoup plus faibles que celles attendues pour des liaisons de van der Waals.

Dans la littérature, il est admis que la formation d'un complexe moléculaire est liée à l'existence d'une liaison covalente entre le donneur et l'accepteur **[51]**; les progrès expérimentaux ont permis de rejeter cette hypothèse et d'élaborer différentes théories nouvelles.

Weiss a raffiné la théorie cinétique du déplacement électronique accompagnant les collisions intermoléculaires en faisant l'hypothèse du transfert d'un électron du donneur à l'accepteur. Il admet ainsi la formation d'une liaison semi-polaire intermoléculaire schématisée de la façon suivante :

$$D:+\ A \rightarrow [D\cdot]^{+}[A\cdot]^{-}$$

A la lumière de ces considérations, les couleurs intenses des divers complexes d'addition sont attribuées aux molécules possédant des électrons célibataires, celles-ci nécessitent, en général, de faibles énergies d'excitation **[52,53]**. Cependant, les enthalpies de formation des complexes nitrés ou quinoniques sont beaucoup trop faibles pour qu'il y ait formation de sels **[54]**. Ceci a amené Brackmann **[55]** à considérer la structure des complexes comme un mélange de deux formes hybrides en résonance, dans lesquelles il ya contribution des deux liaisons : semi-polaire et ionique, par exemple :

$$D:A \leftrightarrow D^{+}:A^{-}$$

I.3.4 Propriétés des complexes de TC

On peut considérer que la transition de transfert de charge $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$ oblige un électron à « sauter » de la molécule du donneur D à la molécule de l'accepteur A. Cette transition est alors caractéristique du complexe, car elle concerne à la fois D et A et se traduit par un spectre électronique intense. On observe en général, une modification importante de la forme des bandes du donneur et de l'accepteur et des variations considérables des fréquences de vibration. Ceci se produit même dans le cas de faibles complexes d'addition. Le moment (μ_{EN}) associé à cette transition de transfert de charge dépend des distances moyennes entre les électrons des orbitales des molécules donneur et accepteur, d'une origine arbitraire et la position moyenne d'un électron dont la distribution de charge est due au recouvrement des fonctions d'onde des deux espèces constituantes.

Le moment dipolaire (μ_M) d'un complexe moléculaire est donné par la relation :

$$\mu_M = -e\int \Psi_N \sum_i r_i \Psi_N d\tau \qquad \text{(I-13)}$$

Avec e la charge électronique et r_i la distance vectorielle de l'électron i mesurée à partir d'une origine convenable.

Le spectre électronique du complexe de transfert de charge est considérer sous quatre aspects : polarisation, intensité, énergie et fréquence.

a) **Polarisation :** l'absorption de lumière polarisée dans une direction perpendiculaire aux plans benzéniques est plus intense que celle polarisée dans le plan ; la position du maximum d'absorption des complexes formés est déplacée vers les basses fréquences d'une quantité plus grande que lorsque la lumière est polarisée dans le plan **[56]**. En

effet, dans le processus de transfert de charge le déplacement électronique du donneur vers l'accepteur ne peut se produire que lorsque la composante de la lumière vibre perpendiculairement aux noyaux benzéniques **[48]**.

b) **Intensité :** la force théorique de l'oscillateur peut être évaluée au moyen de l'équation :

$$f_i = 4{,}704x10^{-7}\bar{\nu}_{max}\mu_{EN}^2 \qquad \text{(I-14)}$$

Où μ_{EN} est le moment dipolaire associé à la transition $N \rightarrow E$ et $\bar{\nu}_{max}$ est le nombre d'onde au maximum d'absorption **[57]**. D'un autre côté la force de l'oscillateur observé expéripérimen--talement est donnée par l'expression:

$$f_0 = 1{,}35x10^{-8}\varepsilon_{max}\left(\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_{1/2}\right) \qquad \text{(I-15)}$$

Où $\bar{\nu}_{1/2}$ est la largeur de la bande d'absorption correspondant à la moitié de l'absorbance et ε_{max} est le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption.

c) **Energie :** l'énergie d'une transition de transfert de charge est donnée par la relation de mécanique quantique :

$$E = h\nu = W_E - W_N \qquad \text{(I-16)}$$

Où les termes W se rapportent aux énergies associées aux structures correspondantes.

d) **Fréquence :** les spectres visibles et ultraviolets des complexes de TC concernent des produits organiques ont été étudiés dans l'hypothèse de Mulliken **[47]**, à savoir que le transfert de charge photochimique est responsable de l'absorption de la lumière **[58,59]**. La fréquence ν_{CT} d'un photon nécessaire pour effectuer un transfert de charge est donnée approximativement par la relation :

$$\nu_{CT} = I_D - \mathscr{A} - \Delta \qquad \text{(I-17)}$$

$\mathscr{A}$: Affinité électronique de l'accepteur.

I_D : Potentiel d'ionisation du donneur.

Δ : constante, c'est la différence entre les énergies de liaisons des composés dans l'état fondamental et excité.

On peut aussi calculer la fréquence ν_{CT} de transfert de charge selon la théorie de Mulliken et Person **[45,46]**, qui donnent lieu à une corrélation avec les potentiels d'ionisation $PI_{(D)}$ des donneurs pour les complexes d'un même accepteur, ou avec les affinités électroniques A des accepteurs lorsqu'on travaille sur un seul donneur :

$$\nu_{CT} = I_D - \mathscr{A} + (G_0 - G_1) + (B_0^2 + B_1^{2)} / I_D - \mathscr{A} + (G_0 - G_1) \qquad \text{(I-18)}$$

G_0 : Energie des interactions non-liantes entre A et D.

G_1 : Energie d'attraction coulombienne entre A^- et D^+.

Les intégrales B_i ayant la dimension d'une énergie, peuvent être explicités par un calcul de perturbation du second ordre **[60]**.

I.3.5 Transition de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à un orbitale liant du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.

La position de la bande d'absorption correspondante est en fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de ε pour une telle transition est en général très grande.

L'expression de transfert de charge possède réellement un sens absolu quand on l'utilise pour représenter une transition électronique qui est accompagnée par une migration de la charge d'une molécule à l'autre. Le terme n'a pas de sens, si l'état fondamental du complexe est par exemple décrit au moyen de la théorie des orbitales moléculaires ; il est cependant utilisé pour le passage d'une charge du donneur à l'accepteur.

Dans les transitions intermoléculaires (Figure I.8), il y a transfert électronique complet où partiel de la plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO (HOMO = highest occupied molecular orbital en Anglais) à la plus basse orbitale moléculaire vide LUMO (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital).

La théorie de *Mulliken* s'applique seulement aux cas où le donneur et l'accepteur sont des molécules neutres aux couches saturées et sont tous les deux dans des états électroniques singlets symétriques. Les forces de transfert de charge ont des propriétés directionnelles, de telle sorte que les complexes sont formés dans des rapports moléculaires simples. De plus, ces propriétés directionnelles ont été confirmées par l'étude de la structure cristalline de nombreux complexes moléculaires, qui montre que les molécules des composants sont placées les unes au-dessus des autres, dans des plans parallèles, avec de très faibles variations de la distance entre les donneurs et les accepteurs.

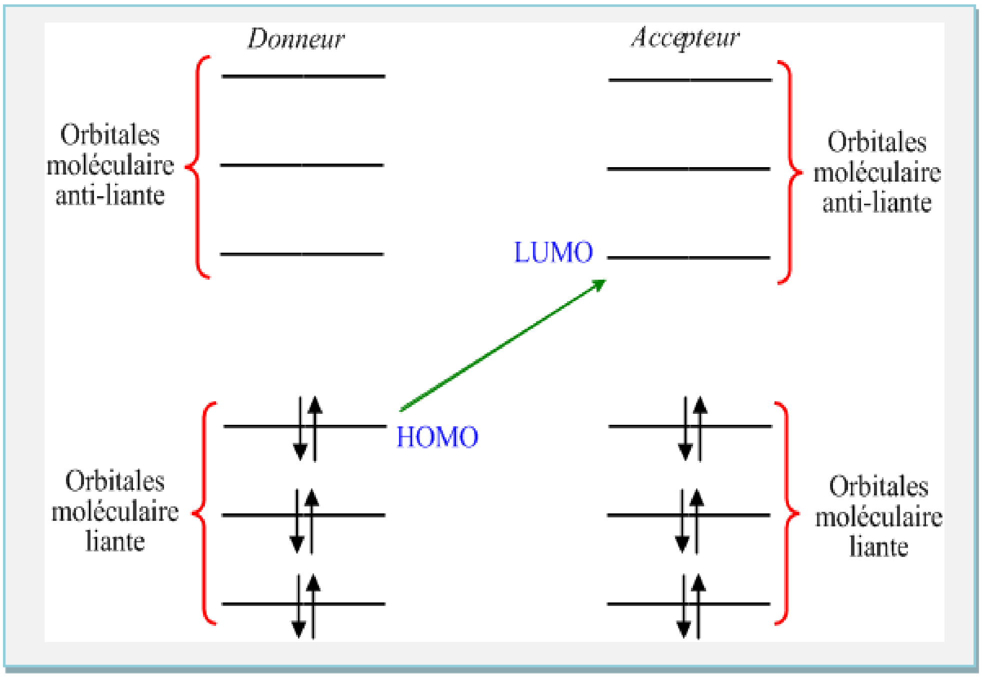


Figure I.7 Mécanisme de transfert donneur-accepteur.

I.3.6 Classification des différents donneurs et accepteurs d'électron

La notion de complexe à transfert de charge regroupe un grand nombre de types de complexes. Mulliken a tout d'abord prédéfini une classification des donneurs et des accepteurs.

- **Donneurs d'électrons**

Les donneurs sont ainsi divisés en fonction de leur structure électronique, c'est-à-dire ceux possédant un doublet libre (n), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons célibataires (radicaux libres R) :

Les donneurs (n) tels que les amines, les cétones, les alcools forment généralement des complexes très liés contrairement aux donneurs (σ), tels que les hydrocarbures aliphatiques qui libèrent un électron de leur orbitale de liaison et forment alors de faibles complexes.
Les donneurs (π), tels que les hydrocarbures et surtout les systèmes polycycliques ont tendance à perdre facilement un électron ce qui leur permet de former des complexes stables. Les donneurs (R) forment seulement des complexes avec les accepteurs (π) car avec les accepteurs à nombre pair des électrons (n ou π), les composés sont de très faible durée de vie ou très instables. Ils donnent alors souvent lieu à des réactions intermédiaires **[61]**.

- **Accepteurs d'électrons**

Les accepteur sont été classés, de manière analogue, par les composés possédant des orbitales vacantes (v), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons (radicauxlibres Q).

Les accepteurs possédant des orbitales libres (v) regroupent les cations monoatomiques du type (Pd^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+}), mais sont exclus les composés du type $B(X)_3$, $Al(X)_3$, qui forment des liaisons tellement fortes qu'il en résulte une liaison covalente. Les accepteurs (σ) regroupent les halogènes (X=F, Cl, Br ou I) ou les molécules halogénées du type I_2, Br_2, ICl, ICN. Les accepteurs (n) incluent tous les composés aromatiques possédant des substituants très attracteurs d'électrons tels que les cyano-, halo- ou nitro-aromatiques, ainsi que les quinones. De même que pour les donneurs (R), les accepteurs (Q) donnent lieu à des réactions intermédiaires avec les donneurs (n, σ et π). Les accepteurs classiques les plus connus sont : 2,5-Dichloro-3-dicyano p-benzoquinone (DDQ), Tétracyanoéthylène (TCNE), l'iode (I_2), l'acide picrique et le chloroaniline **[61]**.

I.3.7 Applications des complexes de transfert de charge

L'interaction par transfert de charge joue un rôle important dans les systèmes biologiques (fixation de l'ADN) comme antibactérien, antifongique, insecticide, et dans le transfert des ions à travers les membranes lipophiles **[62-69]**. Les complexes de transfert de charge sont de nos jours d'une grande importance dans le domaine des semi-conducteurs organiques **[70]** et des photocatalyseurs **[71]**.

En chimie analytique les complexes de transfert de charge sont intensément utilisés dans le dosage des substances actives dans les formulations pharmaceutiques en faisant appel aux diverses techniques analytiques **[72]**: spectrophotométrie, potentiomètrie, HPLC etc ...

I.4 Etude physico-chimiques des complexes moléculaires

I.4.1 Spectres UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible nous permet de déterminer par mesure d'absorbance, l'énergie de la bande de transfert c'est-à-dire le saut d'absorption de l'état fondamental vers l'état excité. Cette énergie correspond à la longueur d'onde maximale de la bande de transfert obtenue. Ces bandes d'absorption apparaissent dans le domaine des longueurs d'onde du visible et on observe expérimentalement la formation du complexe par une variation de coloration des solutions ou des composés solides **[73-74]**.

I.4.2 Constante de stabilité

La plupart des constantes d'équilibre ont été déterminées par spectrophotométrie UV/Visible sur des complexes en phase liquide. En effet, nous observons non seulement

l'absorption des deux composés individuels mais aussi l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique du transfert de charge du complexe formé. La mesure de la constante d'équilibre s'effectue alors dans le domaine de longueur d'onde où seul le complexe absorbe.

Pour un complexe de stœchiométrie de 1:1, la relation d'équilibre prend la forme:

$$D + A \rightleftharpoons DA$$

La constante d'équilibre thermodynamique K est alors définie par:

$$K = \frac{[AD]}{[A][D]}$$

Avec $[AD]$ concentration à l'équilibre du complexe, $[A]$ concentration à l'équilibre de l'accepteur et $[D]$ concentration à l'équilibre du donneur.

Ces constantes sont fréquemment mesurées par différentes méthodes : Méthode de Benesi-Hildebrand, Méthode de Scott et Méthode de Foster.

I.4.3 Les grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques ; l'enthalpie (ΔH_R), l'entropie (ΔS_R) et l'enthalpie libre (ΔG_R) liée à la formation des complexes et ont été évaluées à partir de relation :

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H_R}{RT} + \frac{\Delta S_R}{R} \qquad \text{(I-19)}$$

Où :

R : Constante des gaz parfait (R=8.413 J/mol.K) ;

T : Température en Kelvin ;

K_T**:** Constante de stabilité des complexes ;

Cette expression présente la variation des constantes de stabilité en fonction de l'inverse des températures « $\ln K_T = f(\frac{1}{T})$ »; les valeurs de ΔH_R et ΔS_R sont calculées à partir de graphe tracé.

Selon la relation de *Van'tHoff* **[75]** on peut calculer la valeur d'enthalpie libre :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\,\Delta S_R = -RT \ln K \qquad \text{(I-20)}$$

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température en Kelvin.

K_T : Constante de stabilité des complexes de TC.

I.5 Techniques de détection des complexes moléculaires

Les caractérisations des complexes moléculaires font appel à des techniques communes et parfois appropriées dépendant du mode de complexation.

La formation d'un complexe peut être vérifiée à l'aide de différentes méthodes d'analyse. On trouve dans la littérature des caractérisations par fluorimétrie, diffraction de rayons X, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infrarouge (IR), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC), Thermo Gravimétrie (TG), etc…

Ces techniques ont des approches qualitatives (il s'agit juste de mettre en évidence qu'il y a eu complexation) et/ou quantitatives si elles permettent de déterminer la constante d'association K.

I.5.1 Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique fréquemment utilisée pour la détermination de la constante d'équilibre d'association dans les applications biochimiques. Elle est particulièrement intéressante pour la mise en évidence de la formation des complexes moléculaires pour les composés qui absorbent dans le domaine UV-visible. Souvent, la formation d'un complexe produit des modifications du spectre d'absorption de la molécule libre. Ces modifications se manifestent sous la forme d'un déplacement et/ou d'un élargissement de bande. Ce déplacement peut être attribué au changement d'environnement (effet s'apparentant à un effet de solvant) **[76]**.

I.5.2 Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire en milieu liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules biochimiques. La RMN est aujourd'hui considérée comme une méthode de choix dans l'étude des complexes formés par les cyclodextrines **[77]**.

En effet, la RMN, du proton notamment, permet d'observer des changements de déplacements chimiques dus à la complexation. Après inclusion, les protons situés à l'intérieur de la cavité de la β-cyclodextrine (H-3, H-5) voient leur environnement électronique modifié du fait de la présence d'une molécule invitée dans la cavité, tandis que les protons localisés à l'extérieur (H-2, H-4 et H-6) de la cavité restent pratiquement inchangés à cause de leur très faible interaction avec la molécule invitée.

La molécule invitée présente quant à elle, des modifications de déplacements chimiques au niveau de la plupart de ses protons. On peut considérer, en première approximation, que la molécule cage constitue le solvant de la molécule invitée.

En ce qui concerne le complexe de transfert de charge, la RMN du proton permet de déterminer la géométrie exacte du complexe de TC.

I.5.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'infrarouge est une technique qui peut être également utilisée pour caractériser les complexes moléculaires. D'après la littérature, pour le complexe d'inclusion, la bande OH caractéristique des cyclodextrines est influencée par la formation du complexe et les bandes de la partie incluse de la molécule invitée sont généralement déplacées ou leur intensité diminuée suite à la modification de l'environnement de l'invité. Pour le complexe de transfert de charge, les bandes d'absorption infrarouge de l'un ou des deux composés peuvent être modifiées, si dans le complexe de TC, les liaisons sont fortes avec des orientations relatives privilégiées, stabilisées par une forme ionique (D^+-A^-). Dans des complexes pour lesquels les liaisons sont faibles, les bandes d'absorption de vibration du spectre infrarouge sont très légèrement perturbées.

I.5.4 Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

Cette technique fournit des informations de natures différentes. Elle Permet d'identifier des composés chimiques ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Le but de cette approche est de chercher pour une signature particulière du complexe moléculaire et de le comparer à ses composants séparés. Les outils qui peuvent prévoir exactement les spectres et les interpréter en termes de structure moléculaire ou en termes de rapports structure propriété, favoriseraient considérablement l'utilité de cette spectroscopie pour la caractérisation.

I.5.5 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est une méthode thermo-analytique qui permet d'étudier les transformations physiques ou chimiques que subissent de nombreux matériaux pendant leur chauffage ou leur refroidissement.

La formation des complexes moléculaires peut être vérifiée par cette technique, par l'étude de l'effet thermodynamique résultant de la présence de la molécule libre (invitée ou accepteur). Néanmoins, cette technique est limitée aux composés ayant une température de fusion et d'ébullition en dessous de celle de dégradation de la cyclodextrine et du donneur. Il a été observé que la formation des complexes cyclodextrine-molécules invitées provoque la diminution du pic endothermique de fusion de la molécule invitée (cas d'un mélange physique), et sa disparition dans le cas d'une complexation complète **[78]**.

I.5.6 Rayons X

L'étude des complexes d'inclusion par diffraction des rayons X est très souvent employée et permet, de plus, d'obtenir des informations sur la structure du complexe formé. Cette caractérisation se base sur les changements des structures cristallines de la cyclodextrine ou de l'invité lors du processus d'inclusion et est très utilisée lors de l'étude des complexes d'inclusion formés à partir de polymères **[79,80]**.

Cette technique est utilisée aussi dans l'étude des structures cristallines pour les complexes de transfert de charge.

I.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique (analyse enthalpique différentielle, analyse thermogravimétrique) est aussi utilisée pour la détection et la caractérisation des complexes d'inclusion basés sur la cyclodextrine **[81,82]**. Les principaux effets observés sont souvent un décalage vers les hautes températures des différentes transitions (fusion, transition vitreuse) et une dégradation de la molécule invitée complexée à une température plus élevée que la température de dégradation de la molécule non complexée.

I.5.8 Spectrométrie de masse

Les spectromètres de masse sont très précis, donc très utiles pour l'analyse de mélanges de complexes. Ces dernières années la technique de l'Electron Spray Mass Spectroscopy (ES-MS) basée sur l'ionisation douce, semble être le moyen de choix pour la détection des complexes de transfert de charge **[83]**.

Références bibliographiques

[1] J. M. Lehn, Pure appl.chem. 50,**1978**,871–892.

[2] A.Villiers, Compt. Rend. Hebd., 112, **1891**, 536–537.

[3] F. Schardinger, Wien. Klin. Wochsch. 17, **1904**, 207.

[4] K. Freudenberg, M. Meyer-Delius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, **1938**, 1596.

[5] K. Freudenberg, E. Plankenhorn, H. Knauber, Chem. Ind. (London) **1947**, 731.

[6] K. Freudenberg, F.Z. Cramer, Naturforsh, 3, **1948**, 464–474.

[7] D. French, M.L. Levine, J.H. Pazur, E.J. Norberg, J. Am. Chem. Soc., 71, **1949**, 353–356

[8] F. Cramer, F.M. Henglein, Chem. Ber. 90, **1957**, 2561.

[9] K. Freudenberg, F. Cramer; Plieninger H. German Patent 895769, **1953**.

[10] J. Szetjli, "Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry". Chem. Rev. 98, **1998**, 1743–1753.

[11] J. Szejtli, in: Cyclodextrins and their Inclusion Complexes. Budapest, Hungary : Akademiai Kiado. **1982**, 100–109.

[12] H. Parrot-Lopez; F. Perret; B. Bertino-Ghera. Les cyclodextrines amphiphiles et leurs applications. Élaboration de nanoparticules de cyclodextrines amphiphiles pour des applications biomédicales. *Ann. Pharm. Françaises.* 68, **2010**, 12–26.

[13] W. Saenger; J. Jacob; K. Gessler; T. Steiner; D. Hoffmann; H. Sanbe; K. Koizumi; S. M. Smith; T. Takaha. Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger AnaloguesBeyond the Doughnut. *Chem. Rev.* 98, **1998**, 1787–1802.

[14] E. M. Del Valle *Proc. Biochem.*, 39, **2004**, 1033–1046.

[15] K. Uekama, F. Hirayama, T. Irie. *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 2045–2076.

[16] N. Prasad, D. Strauss, G. Reichardt. *European Patent1.*, 84, **1999**, 625.

[17] A. R. Hedges. *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 2035–2044.

[18] Li, S., Purdy, W. C. , *Chem. Rev.*, 92, **1992**, 1457–1470.

[19] CHIMIE MOLECULAIRE ET SUPRAMOLECULAIRE DES SUCRES.Par Serge David Publié par EDP Sciences Editions., **1995**, 185.

[20] H. Pringsheim. Ed Chemical Catalogue. New York, **1928**.

[21] H. Pringsheim. Mc Graw. New York. **1932**.

[22] G. Crini, M. Morcellet, N. Morin, L'actualité chimique. 247, **2001**, 18–25.

[23] W. Sseanger. Angen. Chem.Int.,.19, **1980**, 344–362.

[24] F. Giodano, C. Novak. J. R. Moyano. Thermochimica Acta., .380, **2001**, 123–151.

[25] G.Wenz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, **1994**, 803–822

[26] L. Liu, Q. X. Guo, *J. Incl. Phenom*, 42, **2002**, 1–14.

[27] R. S. Mulliken, Recl. Trav. Chem. Pays-Bas. 57, **1956**, 845.

[28] S. Céline, Thèse de doctorat, Université de Metz. **1999**.

[29] R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, **1950**, 600.

[30] F. Gutmann, C. Johnson, H. Keyzer, J. Molnar. *Charge Transfer Complexes in Biological Systems. New York: Marcel Dekker Publishing Company*. **1997**.

[31] R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.* 74, **1952**, 811.

[32] R. S. Mulliken. *J. Phys. Chem.*, 56, **1952**, 801.

[33] J. C. A. Boeyens, H. H. Herbstein. *J. Phys. Chem.*, 69, **1960**, 2160.

[34] H. Benesi, J. Hildebrand, J. AM. Chem. Soc. 70, **1948**, 3978.

[35] H. Benesi, J. Hildebrand, J. AM. Chem. Soc. 71, **1948**, 2703.

[36] R. S.Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, **1950**, 610.

[37] J. Sudborough, J. Chem. Soc. 79, **1901**, 522.

[38] N. Sidgwick, J. Chem. Soc. 123, **1923**, 725.

[39] R. Fowler, Faraday. Trans. 19, **1923**, 459.

[40] R. Fowler, Faraday. Trans. 19, **1923**, 469.

[41] F. Bragg, Faraday Trans. 19, **1923**, 469.

[42] P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindung, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1927**.

[43] G. Bennett, G. Willis, J. Chem. Soc. 256, **1929**.

[44] J. Weiss, J. Chem. Soc. 245, **1942**.

[45] R. S. Mulliken, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 57, **1956**, 845.

[46] R. S. Mulliken, J. Phys-Chim. Biol. 61, **1964**, 20.

[47] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 74, **1952**, 811.

[48] R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. 56, **1952**, 801.

[49] C. A. Coulson, Valence, 58, **1952**, Clarendon Press, Oxford.

[50] J. S. Anderson, Nature, 140, **1937**, 583.

[51] L. J. Andrews, Chem. Soc. 54, **1954**, 763.

[52] J. Weiss, J. Chem. Soc. **1943**, 462.

[53] R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 6, **1942**, 3058.

[54] M. J. S. Dewar, Electronic Theories of Organic Chemistry, Oxford Univ. Press, **1949**.

[55] W. Brackmann, Rec. Trav. Chim. 68, **1949**, 147.

[56] K. Nakamoto, J. Amer. Chem. Soc. 74, **1952**, 1739.

[57] S. P. Mcglynn, Ph. D. Dissertation, Florida State, Univ, **1956**.

[58] G. Briegleb et J. Czekalla, Angew. Chem, 72, **1960**, 401.

[59] S. P. Mcglynn, Chem. Rev. 58, **1958**, 1113.

[60] J. P. Canselier, S. Domenech, S. Stankovsky, et S. Gauier, Can. J. Chem, 60, **1982**, 862.

[61] Céline SCHMITT « Etude de l'ablation/ionisation laser de complexes donneur-accepteur d'electrons coupuée à un spectrométnie de masse. Application à l'analyse des HAP et de leurs isologues soufrés », Université de Metz, **1999.**

[62] S. M. Sondhi, M. Johar, S. Rajvanshi, S. G. Datidar, R. Shukla, R. Raghubir et J. W. Lown, Aust. J. Chem.54, **2001**, 169.

[63] M. Kidwai, S. Saxena, S. Rastogi et R. Venkataramanan, Curr. Med. Chem.: Anti-Infect. Agents, 2, **2004**, 269.

[64] A. Dozal, H. Keyzer, H. K. Kim et W. W. Way, Int. J. Antimicrob. Agents, 14, **2000**, 261.

[65] J. Feng, H. Zhong, B. D. Xuebau, Zir. Kexu. 27, **1991**, 691.

[66] N. Singh, I. M. Khan, A. Ahmad, S. Javed, J. Mol. Liq.142, **2014**, 191.

[67] J. Feng, H. Zhong, B. D. Xuebau, Zir. Kexu. 27, **1991**, 691.

[68] A. Eychmuller, A. L. Rogach, Pure Appl. Chem. 72, **2000**,179.

[69] S. Y. AlQaradawi, H. S. Bazzi, A. Mostafa, E. M. Nour, Spectrochim. Acta, Part A, 71, **2008**, 1594.

[70] S. M. Teleb, A. S. Gaballa, Spectrochim. Acta.Part A, 62, **2005**, 140.

[71] T. Charan Singh, P. Venkateshwar Rao, T. Veeraiah et G. Venkateswarlu, Indian J. Chem. 42A, **2003**, 1666.

[72] S. Soltani, P. Magri, M. Rogalski, M. Kadri, J.Mol. Struct. 1175, **2019**, 105–116.

[73] R. S. Becker, E. Chen. J. Chem. Phys., 45, **1966**, 2403–2410.

[74] M. Nepras, R. zahradnik. Coll czechoslov. Chem.Comm. 29, **1964**, 1545–1554.

[75] H. M. A. Salman, M. M. Abu-Krisha, H. S. El-sheshtawy, Cnadian Jornal of Analytical Science and Spectroscopy. 49, **2004**, 5.

[76] S. K. Mehta, K. K. Bhasin, S. Dham. Energ, J. Colloid and Interface Science, 326, **2008**, 374.

[77] H-J. Schneider, F. Hacket, V. Rudiger. Chemistry Review, 98, **1998**, 1755.

[78] A. Farcas, N. Jarroux, A. M. Farcas, V. Harabagiu, P. Guegan. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 1, **2006**, 55.

[79] T. Steiner, G. Koellner, W. Saenger, Carbohydr. Res, 249, **1993**, 327.

[80] I. N. Topchieva, A. E. Tonelli, I. G. Panova, E. V. Matuchina, F. A. Kalashnikov, V. I. Gerasimov, C. C. Rusa, M. Rusa, M. A. Hunt, Langmuir, 20, **2004**, 9036.

[81] Y. A. Shen, H. W. Gibson, Macromolecules, 25, **1992**, 2058.

[82] J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 27, **1988**.

[83] R. C. Rocha et al. Inorganica Chimica Acta, 285, **1999**, 197.

CHAPITRE II

Interactions non covalentes et Transfert de proton

II. Interactions non covalentes et Transfert de proton

Le phénomène de transfert de proton et les interactions non covalentes faibles sont des sujets d'intérêt croissant ayant fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques. Ils sont fondamentaux dans les divers domaines de la chimie et de la biologie. Il serait donc important de présenter quelques généralités sur ces deux concepts.

II.1 Les accepteurs

Il y a eu différents types d'accepteurs décrits dans littérature pour les études de complexes de transfert de charge **[1,2]**. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à l'étude des complexes TC formés dans les réactions de composés organiques avec σ- ou π-accepteurs **[3]**. C'est en raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes.

Dans des études antérieures **[4,5]** , nous avons rapporté la formation de complexes de transfert de charge stables formés à partir de la réaction de donneurs d'électrons, avec de l'iode et de π-accepteurs [(chloranil (CHL), acide picrique (PA), dihydroxy-p-benzoquinone, 2,4,4,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadienone (TBCHD), acide 3,5dinitrosalicylique, 7,7,8,8,tetra-cyanoquinodimethane (TCNE), 2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone (LCH), 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) et le tétracyanoéthyléne (TCNE), 2.3-dichloro-5.6-dicyano-1.4-benzoquin-one (DDQ)].

Dans notre étude nous allons donner quelques caractéristiques de deux accepteurs d'électron, 2.3-dichloro-5.6-dicyano-1.4-benzoquinone (DDQ); tétracyanoéthyléne (TCNE).

II.1.1 Structure et propriétés des réactifs utilisés

II.1.1.1 Le 1.4 benzoquinone

Comme les aldéhydes et les cétones, les quinones échangent l'atome d'oxygène avec celui de l'eau par un mécanisme d'addition-élimination avec une vitesse plus lente que les cétones saturées **[5]** (Schéma II.1).

D'un autre côté, la détermination de l'affinité électronique de quelques π-accepteur a fait l'objet d'études qui ont permis le calcul d'énergie des plus basses orbitales moléculaires inoccupées des accepteurs.

Cette molécule est utilisée en synthèse organique comme accepteur de proton et comme agent oxydant.

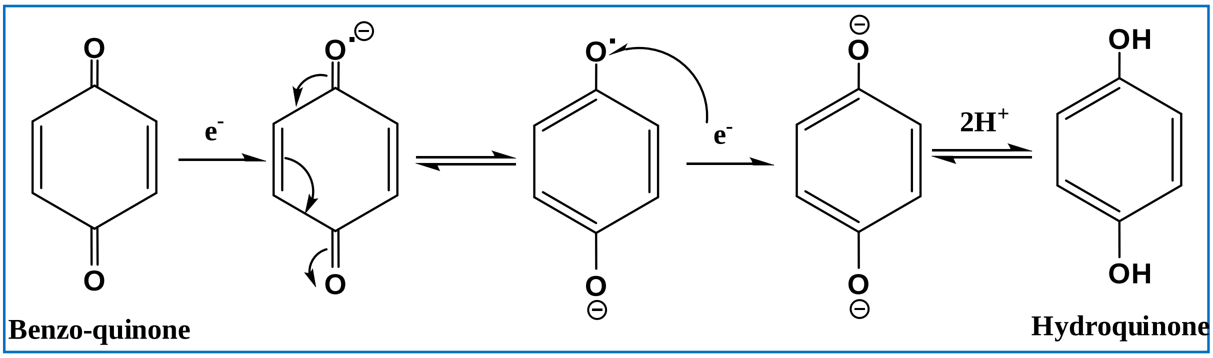


Schéma II.1 Mécanisme d'addition-élimination.

Elle est, également, utilisée comme intermédiaire pour la synthèse des substances suivantes :

- ✓ 1,4-naphtoquinone, obtenue par oxydation du naphtalène en présence de trioxyde de chrome.
- ✓ 2.5-dichloro3.6-dicyano-1.4-benzoquinone (ou DDQ), un agent oxydant et déshydrogénant.
- ✓ Chloro-p-benzoquinone.
- ✓ Chloranile, 1,4-$C_6Cl_4O_2$, un puissant agent oxydant et déshydrogénant.

II.1.1.2 Le 2.5 dichloro 3.6 dicyano p-benzoquinone (DDQ)

Les DDQ sont généralement connus comme accepteurs d'électrons (Fig.II.1) et utilisés en synthèse chimique. Ils jouent un rôle essentiel dans les réactions biologiques **[6,7]**. Certaines de ces réactions sont simplement considérées comme modèles de processus biochimiques **[8]**. En raison de l'importance de la DDQ en tant que π-accepteur, son complexes de transfert de charge ont fait l'objet de nombreuses études avec des donneurs différents **[9-14]**.

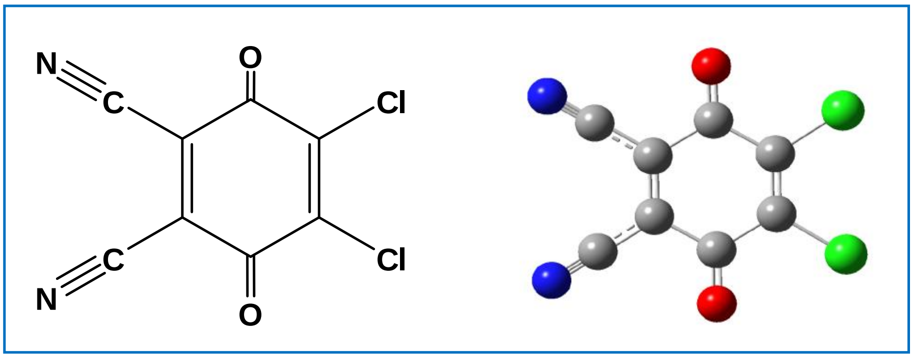


Figure II.1 Structure de 2.3_dichloro_ 5,6_ dicyano p-benzoquinone (DDQ).

En utilisant le DDQ comme agent de déshydrogénation des stéroïdes **[15]**, ce réactif a été également utilisé comme agent d'oxydation des ethers **[16]**, en passant par un complexe de

transfert de charge (CTC) comme étape intermédiaire.

II.1.1.2.1 Synthèse du 2.5 dichloro 3.6 dicyano p-benzoquinone (DDQ)

DDQ est disponible dans le commerce et sa première synthèse a été décrite par Thiele et Gunther en 1906 **[17]**. Il peut être préparé par un procédé en six étapes impliquant la cyanation et chloration de benzoquinone (Schéma II.2).

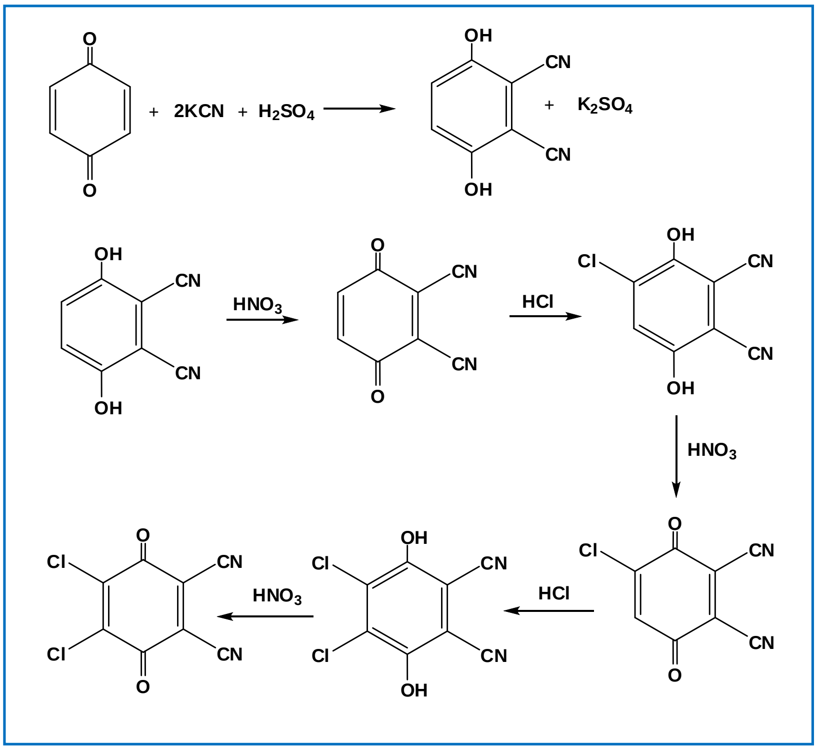


Schéma II.2 Synthèse de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ).

II.1.1.2.2 Propriétés physiques

a) Le point de fusion, solubilité et purification

Le DDQ est un solide jaune brillant, T_f = 213-215, qui peut être gardé indéfiniment dans une atmosphère sèche. Il se décompose en présence d'eau malgré que la vitesse de décomposition soit considérablement retardée en présence d'acide fort. Le DDQ peut être purifié par simple recristallisation dans le dichlorométhane ou dans le mélange benzène-chloroforme (2/3). Il peut être purifié également par sublimation.

Cependant, il n'y a pas des données valables dans la littérature concernant la solubilité de DDQ :

- ✓ Très soluble dans THF et l'acétate d'éthyle.
- ✓ Modérément solubles dans le dichlorométhane, toluène, dioxane, et acide acétique.

- ✓ Insoluble dans l'eau.

Le spectre UV de DDQ est difficile à déterminer puisque la quinone subit une auto décomposition dans la solution diluée, les solutions concentrées subissent une décomposition négligeable pendant plusieurs heures, le DDQ montre un maximum à 390 nm dans le dioxane et un autre à 410 nm dans le benzéne.

Le spectre IR du DDQ montre une absorption faible à environs 2210 cm^{-1}**(CN)** des absorptions fortes à environs 1680 (quinone) et 1555 cm^{-1}**(C=C)**.

Le DDQ ne montre aucune absorption (à plus de 3200 nm) quand il est pur, mais quand il est mélangé avec l'hydroquinone, un large signal radical attribuable à la formation semi quinone, apparaît immédiatement à 3300 nm.

b) Oxydation, potentiel de réduction

Comme il doit être attendu, les résultats dans les systèmes hydroxyliques présentent des anomalies, cela est particulièrement vrai pour les halogenoquinone. Dans ce cas, les variations de la solvatation et plus particulièrement les effets produits par liaison hydrogène, contribuent d'une manière imprévisible, cependant les potentiels de réduction sont liés à l'affinité électronique de la quinone.

Les quinones sont de bons candidats pour les réactions éléctrocycliques car elles possèdent des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène réactives, les p-quinones sont également des diénophiles pour les réactions de Diels-Alder **[18]**.

II.1.1.2.3 Propriétés chimiques

a) Déshydrogénation

L'introduction d'une double liaison par l'abstraction d'un ion hydrure et l'élimination du proton constitue la réaction primaire du DDQ. Quelques exemples sont rapportés dans la littérature montrant la formation de radicaux produits par la quinone.

La réactivité du DDQ a fait l'objet de nombreuses études. Entre autres, la déshydrogénation des stéroïdes possédant une activité biologique désirable.

Le DDQ par sa grande affinité électronique, forme également des complexes de TC dans la majorité de ses réactions.

II.1.1.3 Le tétracyanoéthyléne (TCNE)

Le tétracyanoéthyléne a été découvert dans les laboratoires de recherche de Du Pont de Nemours **[19]** en 1957 (Figure II.2).

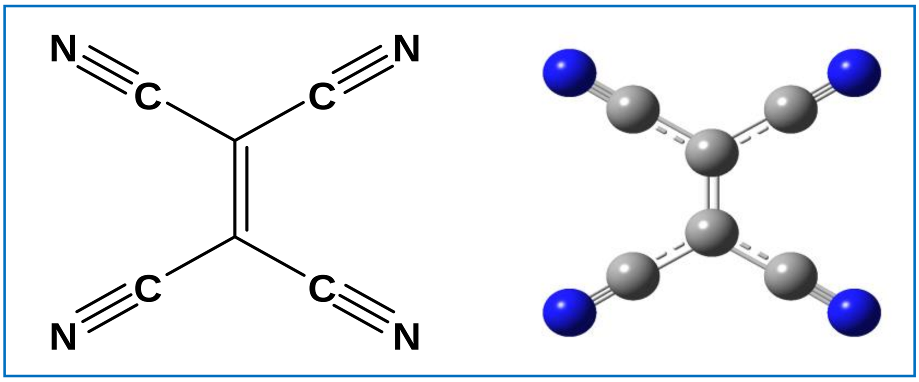


Figure II.2 Structure de tétracyanoéthyléne (TCNE).

Ces industriels cherchaient, alors, à faire un polymère percyané analogue au téflon mais dont il était attendu que les propriétés soient encore meilleures, puisque ses liaisons sont encore plus polarisées **[20]**. Mais malheureusement, à ce jour, il n'a jamais été possible de le faire polymériser, ou même copolymériser. Toutefois, par les propriétés exceptionnelles mises à jour, ces chercheurs de Du Pont ont ouvert la voie à la chimie très riche des composés cyanocarbonés **[21]**.

La synthèse du Tétracyanoéthylène procède par dibromation du malonitrile puis couplage du dibromomalonitrile en présence de cuivre (Schéma II.3)

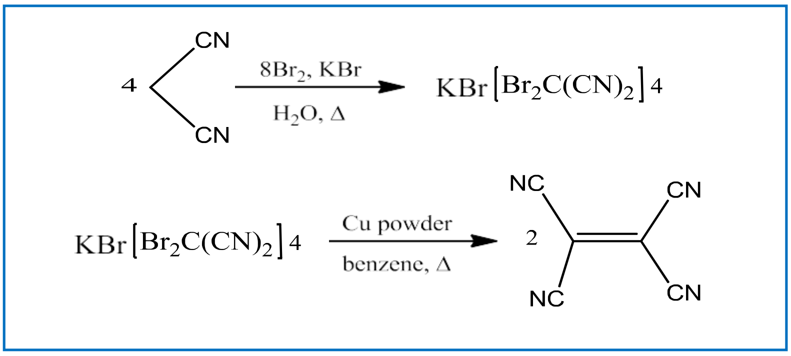


Schéma II.3 Synthése de tétracyanoéthylène (TCNE).

La réactivité exceptionnelle du tétracyanoéthylène vient de l'association de plusieurs propriétés.

Il y a d'abord sa capacité à réagir comme un bon diénophile. Il réagit aussi facilement dans des réactions thermiques et non-concertées de type [2+2] avec les oléfines riches en électrons (schéma II.6).

Autre réactivité apportée par l'importante électro déficience que lui confèrent ses quatre substituants cyano, il est très prompt à réagir avec les nucléophiles comme les amines, les

alcools, l'eau, les cétones énolisables et les anilines. Leurs attaques peuvent être suivies par l'élimination d'un groupement cyano, qui manifeste ainsi le rôle de bon groupe partant de ces derniers. C'est aussi un très bon accepteur pour les réactions de Michael.

Enfin il a de remarquables propriétés d'oxydant du fait de la facilité avec laquelle il forme des radicaux et des diradicaux d'anions en acceptant réversiblement un ou deux électrons **[22]** (schéma II.4).

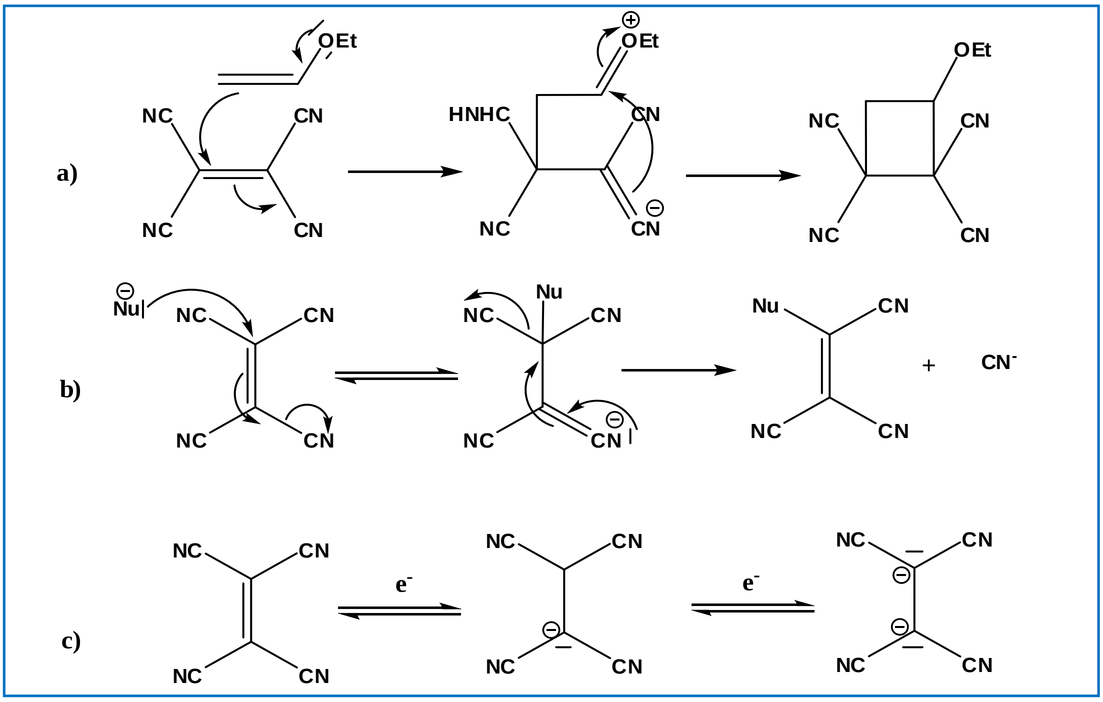


Schéma II.4 Réactivité de tétracyanoéthylène : a) cycloaddition [2+2], b) avec les nucléophiles, c) comme oxydant.

Le TCNE est un agent remarquable, employé souvent comme accepteur d'électron, et joue un rôle important dans l'étude des complexes de TC avec les composés aromatiques **[23]** riches en électrons, qui recristallise dans le chlorobenzène et s'évapore à 198- 200°C.

Il est aussi capable de jouer un rôle de ligand et est capable de lier jusqu'à quatre métaux avec des applications dans les matériaux présentant des propriétés magnétiques. Il est employé pour préparer des nombreux supraconducteurs organiques **[24]**.

II.2 Interactions non covalentes

En chimie et en biochimie, les interactions faibles sont un sujet d'intérêt majeur, notamment dans les domaines émergents de la reconnaissance moléculaire, de l'auto-assemblage, la chimie supramoléculaire et les interactions générales hôte-invité. Les interactions faibles sont fondamentales dans de nombreux aspects de la biologie, l'exemple par

excellence étant la double hélice élégante des interactions intermoléculaires faibles de l'ADN, résultant d'un jeu subtil des interactions faibles.

Les interactions non covalentes de divers types, telles que la liaison hydrogène, dipôle –dipôle interactions et dispersion de London , auxquelles d'ajoutent les empilements π-π, les interactions CH/π , les liaisons halogène et les interactions répulsives, jouent un rôle clé dans l'influence des réactivités et structures moléculaires, dans la reconnaissance moléculaire et la liaison inter et intramoléculaires, et dans la structure, la stabilité et les propriétés dynamiques des biomolécules **[25-28]**.

Les forces non covalentes sont essentielles pour déterminer la structure secondaire, tertiaire ou quaternaire des grandes molécules, et donc leur fonction macromoléculaire. Comprendre l'ampleur relative de ces différents types d'interactions est important, en particulier telles qu'elles peuvent exister dans la coexistence ou la concurrence et ce qui a fait l'objet des efforts expérimental et théorique intenses **[29-38]**.

Tableau II.1 Liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes

Interaction	Energie de liaison (kJ/mole)
Interaction de van der Waals	1-5
Interaction π-π	7-20
Liaison hydrogène	10-20
interaction hydrophobe	12-15
Liaison ionique	12-20
Liaison covalente de coordination	40-120
Liaison covalente	150-1000

La stabilité de ces systèmes moléculaires repose sur l'établissement des interactions non covalentes de faible énergie qui dépendent de la géométrie et de la nature des groupements chimiques assemblés **[39,40]**.

Ces interactions intermoléculaires forment la base des processus hautement spécifiques et jouent un rôle fondamental dans des domaines variés, avec par exemple, la fixation d'un substrat à un récepteur protéique, les réactions enzymatiques, l'association immunologique antigène-anticorps et tous les autres aspects de la communication cellulaire.

II.2.1 Liaisons hydrogène

La Liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène liéde façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité : $\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3{,}5$) et le fluor ($\chi = 4$) **[41]**, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (Figure II.3).

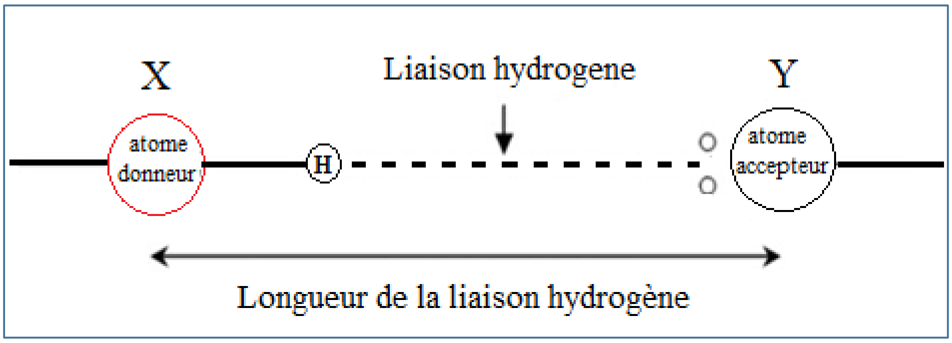


Figure II.3 Représentation schématique de la liaison hydrogène **[42]**.

On définit la liaison hydrogène par trois variables (Figure II.4) **[43]** :

- La distance donneur-hydrogène : **D-H**.
- L'interaction hydrogène-accepteur : **H…A**.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : **D-H…A**.

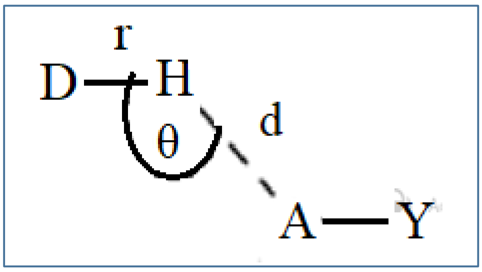


Figure II.4 Les trois paramètres géométriques.

L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène **[44,45]** créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène (Figure II.5).

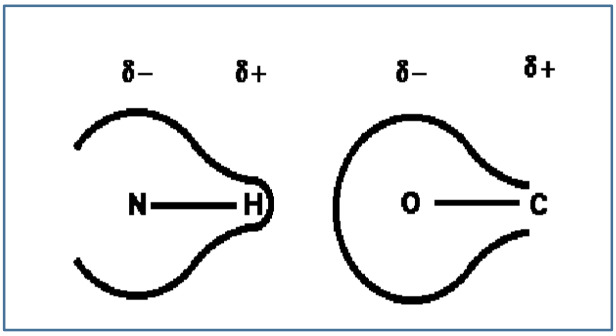


Figure II.5 Les charges partielles dans la liaison hydrogène **[46]**.

L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de van der Waals. La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autre molécules y compris les molécules d'eau; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison.

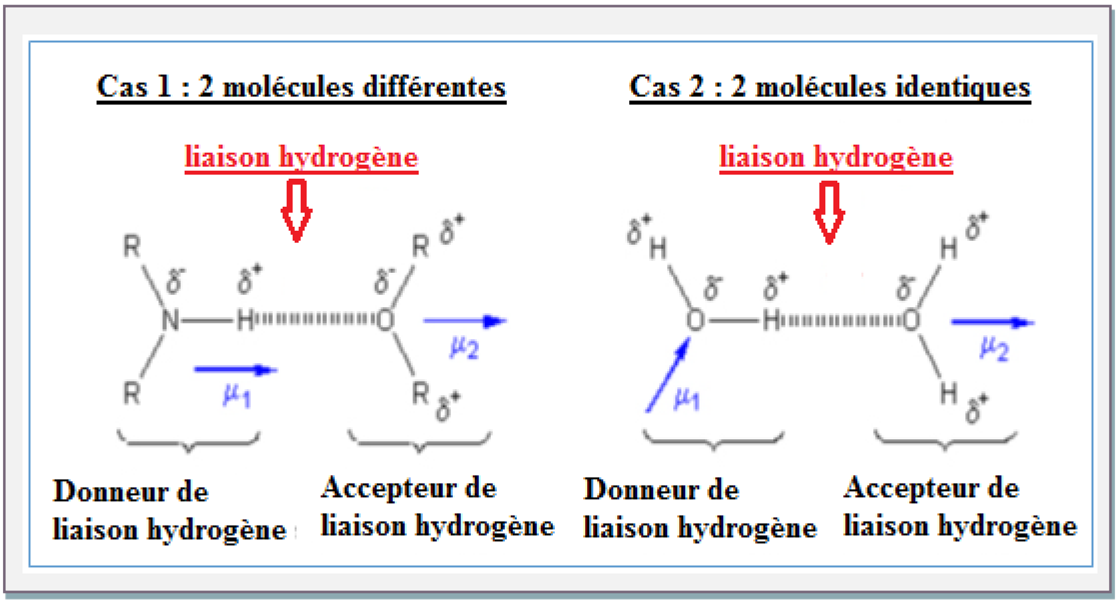


Figure II.6 Liaison hydrogène entre deux molécules : différentes et identiques.

On peut mentionner les remarques suivantes :

a) L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons π polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.

b) l'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués (D)-(H)…(A) sont colinéaires. Les liaisons hydrogènes habituelles sont :

N—H---N	O—H---N	F—H---N
N—H---O	O—H---O	F—H---O
N—H----F	O—H----F	F—H----F

Figure II.7 Liaisons hydrogène habituelles.

Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles.

La liaison hydrogène à trois propriétés :

- Comme les liaisons covalente, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines ou l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par des liaisons hydrogène.
- Les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques.
- Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui permettent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que les protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit !

II.2.1.1 Les différents types de liaisons hydrogène

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de van der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente.

Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (Tableau II.2).

Tableau II.2 Propriétés des liaisons hydrogène **[45].**

Liaisons	Fortes	Modérées	Faibles
Type d'interaction D-H…A	Majoritairement covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H ≈ H…A	D-H < H…A	D-H << H…A
Langueur H…A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Langueur D…A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angle D-H…A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol^{-1}).	14-40	4-15	<4
Exemples	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Acides. - Alcools. - Phénols - Hydrates. -Molécules biologiques	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. -Liaisons type C-H..O/N. -Liaisons type O/N-H...π

II.2.1.1.1 Liaisons hydrogène fortes

Les liaisons hydrogène fortes font partie de la catégorie de liaisons hydrogène la plus intrigante. Elles sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases, ou entre ions et molécules dans le cas où il y a une déficience dans la densité électronique pour le groupement donneur ou bien un excès de densité électronique pour le groupement accepteur **[41,45]**. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes.

II.2.1.1.2 Liaisons hydrogène modérées

Les liaisons hydrogène modérées, conventionnelles, ou normales **[47]** sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature **[45]**. On les considère comme des liaisons hydrogène normales.

II.2.1.1.3 Liaisons hydrogène faibles

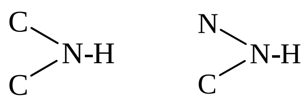
Une liaison hydrogène faible est généralement formée quand l'atome d'hydrogène

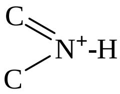
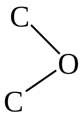
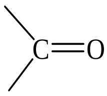
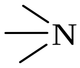
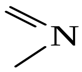
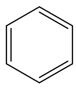
est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que l'interaction **C- H…A**. Elle peut aussi se former lorsque l'accepteur n'a pas de doublet d'électron libre, mais des électrons π. L'énergie de ce type de liaison est comparable aux interactions de Van der Waals **[41,45]**. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont celles observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N_2, CO, OCS et CO_2 qui ont une énergie d'environ 3 kcal.mole^{-1} **[48]**.

Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique.

Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène forte, modérée ou faible sont donnés dans le tableau (tableau II.3).

Tableau II.3 Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène **[45]**

Liaisons hydrogènes fortes	
Donneurs et accepteurs	
$[F..H..F]^-$ $[F..H..F]_n^-$	Ion symétrique d'hydrobifiluorure (ion hydrobifluorure). Anions dans les composés contenant HF. Anions organiques contenant de l'hydrogène.
$[O-H..O^-]$ $[O^+H..O]$	Hydrogène phisphates et sulfates, ions carboxylates.
$[N^+H..N]$ $[N..H..N]$	Ions hydronium, pseudo hydrates, éponges de protons.
Liaisons hydrogènes modérées	
Donneurs et accepteurs	
O..H, P-O-H, H-O_W-H	Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols, carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides, nucléotides et acides nucléiques.
	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides, purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides, peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).
Donneurs seulement	
NH_4^+	Sels d'ammonium.
$-NH_3$	

NH_2^+	Acides aminés sous forme de zwitterions.
S-H	Cystéine.
	Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)
C-N(H)H	Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates.
Accepteurs seulement	
	Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides.
	Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions, acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines, purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques, peptides, protéines (chaîne principale).
$\overline{X}=O$	Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.
	Amines tertiaires.
	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques.
N=O	Composés nitriques aromatiques.
	Méthionine.
Liaisons hydrogène faibles	
Donneurs	
C-H	
Accepteurs	
C≡C 	

II.2.1.2 Caractéristiques des liaisons hydrogène

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires dont les premiers sont les liaisons hydrogène. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en six catégories :

II.2.1.2.1 Liaison d'hydrogène à quatre centres

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristallines (<5%). Les distances H…A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles D-H…A doiventêtre supérieurs à 90° **[43,47]** (Figure II.8).

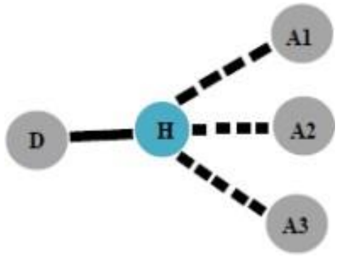


Figure II.8 Liaison hydrogène à quatre centres.

II.2.1.2.2 Liaison hydrogène à trois centres

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, Ces trois atomes (D, A1, A2) se trouvent dans un plan ou la somme des angles est proche de 360° **[43,47]**. Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où r1 ≠ r2 (Figure II.9).

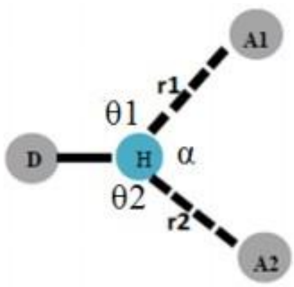


Figure II.9 Liaison hydrogène à trois centres.

II.2.1.2.3 Liaison hydrogène à deux centres

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deuxcentres **[49-52]** (Figure II.10).

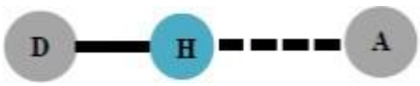


Figure II.10 Liaison hydrogène à deux centres.

II.2.1.2.4 Liaison hydrogène chélate

L'atome d'hydrogène est lié à deux atomes ; une liaison covalente et une liaison hydrogène ou à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X **[53]** (Figure II.11).

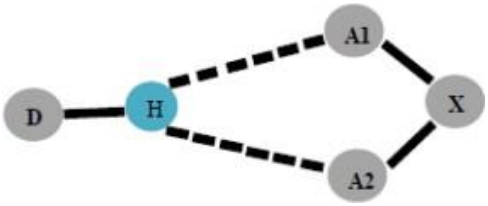


Figure II.11 Liaison hydrogène chélate.

II.2.1.2.5 Liaison hydrogène bifurquée

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° **[54]** (Figure II.12).

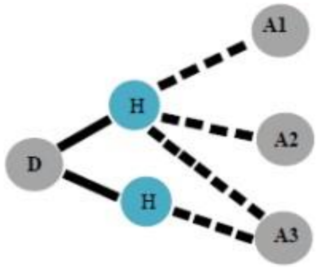


Figure II.12 Liaison hydrogène bifurquée.

II.2.1.2.6 Liaison hydrogène tandem

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau oules atomes hydrogène sont désordonnés **[54]** (Figure II.13).

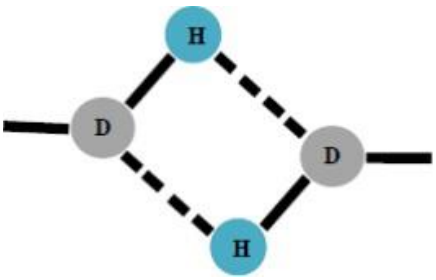


Figure II.13 Liaison hydrogène tandem.

II.2.2 Forces van der Waals

Le traitement théorique des forces interagissant entre les atomes et les molécules, maintenant connu sous le nom de van der Waals ou forces de dispersion, remonte aux années 1920. Suite à la prise de conscience que des forces attractives doivent exister entre les atomes ou les molécules, des tentatives ont été faites pour fournir une compréhension de leur origine. Les premiers travailleurs ont dérivé les forces d'interaction entre les atomes individuels dans

une vapeur, où les principales interactions se font par paires **[55-57]**. Mais il s'est avéré difficile de généraliser ces résultats aux milieux condensés car il existe des interactions simultanées entre tous les atomes ou molécules. Plus tard, une approche différente a été développée **[58,59]**. Des expressions ont été trouvées pour l'interaction entre les corps macroscopiques sur des distances qui étaient longues par rapport aux espacements interatomiques, et il a pu être démontré que les résultats antérieurs pour les particules dans la vapeur étaient un cas particulier de la nouvelle théorie.

Du côté expérimental, ces méthodes ont donné une prescription claire pour recueillir les informations nécessaires au calcul précis des forces de van der Waals. En 1948, la soi-disant théorie DLVO a été établie pour expliquer la stabilité des dispersions colloïdales **[60]**, et c'est toujours la base des théories modernes, affirmant que l'attraction électrodynamique s'oppose à la répulsion électrostatique.

Les forces électrodynamiques sont de plus longue portée et dominent donc à une séparation suffisamment grande (Figure II.14).

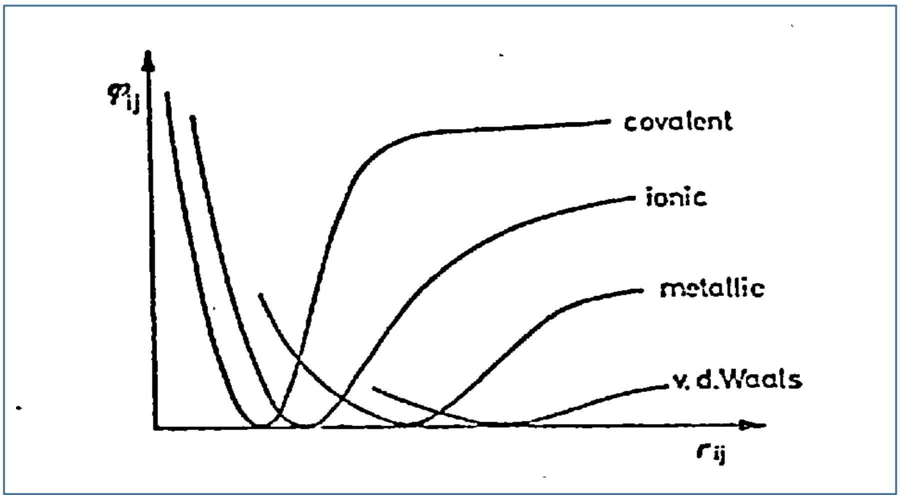


Figure II.14 Potentiel d'interaction φ_{ij} de deux atomes en fonction de la distance r_{ij}

La portée des forces d'attraction de van der Waals varie entre des distances atomiques jusqu'à des distances colloïdales ce qui implique que l'influence attractive d'une particule peut s'étendre sur des distances considérables à partir de sa surface. Ces forces dites de longue portée, sont à l'origine du phénomène de floculation qui se traduit par l'agglomération des particules, cependant il existe divers mécanismes qui permettent d'écranter ces forces d'attraction comme par exemple en favorisant les répulsions électrostatiques ou par l'adsorption de polymères à la surface des particules. Par la suite, on va caractériser ces interactions de van der Waals sous forme d'énergie potentielle d'interaction. Tout d'abord une approche

microscopique sera adoptée pour ensuite considérer le cas des interactions entre corps macroscopiques.

II.2.2.1 Approche microscopique

Pour comprendre l'origine des forces d'attraction entre particules colloïdales, il faut d'abord se situer au niveau moléculaire et considérer les interactions individuelles entre molécules. Ici, on va considérer trois types de forces intermoléculaires qui se traduisent par l'attraction entre particules colloïdales. Ensemble ces trois interactions sont connues comme les interactions de type van der Waals et ont lieu entre les dipôles (induits ou permanents) de chaque molécule:

- Interaction dipôle permanent – dipôle induit
- Interaction dipôle permanent – dipôle permanent
- Interaction dipôle induit – dipôle induit

Les interactions entre dipôles (permanent ou induit) sont le résultat du champ électrique produit par un dipôle, agissant sur un deuxième dipôle. Un traitement approfondi et détaillé de ces interactions implique que l'on définisse l'expression du champ électrique produit par un dipôle ainsi que l'effet de ce champ électrique sur une particule voisine (sans dipôle). On se limitera dans ce chapitre à donner les expressions de chacune des trois interactions sous forme d'énergie potentielle notée Φ. Si nécessaire des informations supplémentaires peuvent être trouvées ailleurs **[61]**.

i) Interaction dipôle permanent – dipôle induit

L'expression de l'énergie potentielle totale pour deux molécules interagissant entre elles (une avec un dipôle permanent et l'autre avec un dipôle induit) est :

$$\Phi_D = \frac{(\alpha_{e_2}\mu_1^2 + \alpha_{e_1}\mu_2^2)}{(4\pi\varepsilon_0)^2} d^{-6} \qquad \text{(II.1)}$$

où α_e est la polarisabilité électronique, μ le moment dipolaire, *d* la distance de séparation entre les deux molécules et ε_0 la permittivité du vide. L'indice 1 correspond à la molécule avec le dipôle permanent et l'indice 2 à la molécule avec le dipôle induit. Cette interaction dite interaction d'induction ou de polarisation, s'effectue entre une molécule polaire et une non - polaire qui se polarise (modification du nuage électronique de la molécule) sous l'effet du champ électrique de la molécule polaire. L'équation (II.1) est connue aussi comme l'équation de Debye **[62,63]** (indice D).

ii) Interaction dipôle permanent – dipôle permanent

L'énergie potentielle pour ce type d'interaction s'écrit :

$$\Phi_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{k_B T(4\pi\varepsilon_0)^2} d^{-6} \tag{II.2}$$

L'équation (II.2) est connue comme l'équation de Keesom **[62,63]**. Ce type d'interaction a lieu entre molécules polaires et elle tient compte de l'orientation (rotation) des molécules. En l'absence de toute contrainte extérieure, les dipôles ont tendance à s'aligner mais cet alignement peut être perturbé sous les effets de la température et de l'agitation thermique.
Cette interaction est également connue comme interaction d'orientation, elle peut être attractive ou répulsive puisque la rotation des molécules implique qu'il y a un changement de signe. En général dans le cas des liquides et des gaz à température ambiante, cette interaction est faible.

iii) Interaction dipôle induit – dipôle induit

Pour ce troisième type d'interaction appelée interaction de London **[62,63]**, l'expression pour l'énergie potentielle est issue de la mécanique quantique et elle s'écrit:

$$\Phi_L = -\frac{3}{4}\frac{h\nu\alpha_{e_1}\alpha_{e_2}}{(4\pi\varepsilon_0)^2} d^{-6} \tag{II.3}$$

Où h représente la constante de Planck et ν la fréquence de vibration associée au mouvement des électrons autour du noyau atomique. L'interaction de London ou de dispersion, s'effectue entre deux molécules non–polaires; chaque molécule non polaire possède un moment dipolaire moyen nul, pourtant à chaque instant il existe un moment dipolaire non nul associé aux positions instantanées des électrons par rapport aux protons situés dans le noyau des atomes qui forment la molécule **[64**]. Ce dipôle instantané va générer un champ électrique qui à son tour va polariser un atome d'une molécule voisine et ainsi induire un moment dipolaire. L'interaction résultante entre les dipôles donne naissance à une force instantanée d'attraction entre les deux molécules.

Une fois définies les trois expressions pour chacune des interactions il est important de faire quelques remarques : tout d'abord il faut dire que les expressions correspondent au cas où deux particules interagissent dans le vide. Deuxièmement, pour les trois équations la dépendance vis-à-vis de la distance de séparation est en $1/d^6$. Les paramètres moléculaires tels que le moment dipolaire ou la polarisabilité jouent le rôle de facteurs de proportionnalité. De même, on constante que les interactions d'induction et de dispersion sont toujours attractives contrairement à l'interaction d'orientation qui peut être attractive ou répulsive. Il faut également

signaler que les forces de van der Waals sont anisotropes (à l'exception des interactions entre deux atomes appartenant à des gaz parfaits) du fait que la polarisabilité des molécules change de valeur en fonction de l'orientation des molécules ($\alpha_{e//} \neq \alpha_{e\perp}$), donc la polarisabilité est aussi anisotrope. L'énergie potentielle d'interactions de van der Waals pour une paire de molécules identiques s'écrit :

$$\Phi_{VDW} = \Phi_D + \Phi_K + \Phi_L \qquad \text{(II.4)}$$

$$\Phi_{VDW} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\left(2\ \alpha_e\mu^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu^4}{k_BT} + \frac{3}{4}\ h\nu\alpha_e^2\right)d^{-6} = -\frac{C_{VDW}}{d^6} \qquad \text{(II.5)}$$

Où la constante C_{VDW} pour un système donné, s'exprime en $J.m^6$.

Parmi les trois types d'interactions qui contribuent à l'énergie potentielle de van der Waals, en général l'interaction de London (appelée aussi de dispersion) prédomine. Ceci s'explique en partie du fait que les deux autres interactions (Debye et Keesom) ne sont pas toujours, contrairement à l'interaction de London qui s'applique pour toutes les molécules. Cependant lorsqu'on a affaire à des solvants très polaires comme l'eau, l'interaction de London n'est pas forcément dominante.

Les interactions de van der Waals jouent un rôle important dans divers phénomènes tels que l'adsorption ou l'agrégation de particules en phase aqueuse, de même elles ont une influence sur les propriétés des gaz et des liquides ainsi que sur leur solubilité.

II.2.2.2 Cas particuliers

II.2.2.2.1 Interactions de recouvrement

Lorsque deux atomes (molécules) s'approchent l'un(e) de l'autre, il y a interpénétration de leurs nuages électroniques. D'après le principe d'exclusion de Pauli, des spins de même sens ne peuvent pas occuper la même position dans l'espace. Ainsi, ils se repoussent mutuellement. Ce phénomène correspond à la répulsion de Pauli. Lorsque la distance entre les deux systèmes devient très faible, alors la répulsion de Pauli prédomine sur l'interaction électrostatique.

II.2.2.2.2 Interactions hydrophobes

Dans une solution aqueuse, une molécule apolaire tend à interagir avec d'autres molécules apolaires plutôt que de s'entourer de molécules d'eau. On nomme cette propriété hydrophobicité et cela conduit à des interactions entre molécules qu'on appelle des interactions hydrophobes. L'origine thermodynamique de l'interaction hydrophobe peut s'expliquer de la

façon suivante. Considérons l'enthalpie libre d'une solution contenant de l'eau et des molécules non polaire (équation II.6) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(II.6)}$$

Comme pour tout processus, il faut examiner les contributions enthalpiques (ΔH) et entropiques (ΔS) pour comprendre les éléments favorables ou défavorables à une interaction. Du point de vue enthalpique, l'énergie d'interaction est forte entre les molécules d'eau (réseau de liaisons hydrogènes) alors qu'elle est plus faible entre l'eau et les molécules apolaires, ce qui conduit à la faible solubilité des molécules apolaires dans l'eau. La présence d'une molécule apolaire dans de l'eau est donc défavorable enthalpiquement. Du point de vue entropique la situation est également défavorable: paradoxalement, la présence d'une molécule apolaire dans l'eau accroît la structuration de l'eau, conduisant à une diminution de l'entropie.

On peut comprendre ce phénomène en observant que l'insertion d'une molécule apolaire dans de l'eau nécessite de créer une cavité dans le solvant en rompant des liaisons hydrogènes, d'insérer la molécule apolaire dans cette cavité et de réorganiser le réseau de liaison hydrogène pour contourner cet « obstacle ». Pour maximiser les liaisons hydrogènes dans cette dernière étape, les molécules d'eau doivent adopter une géométrie très précise pour envelopper la molécule apolaire. C'est ceci qui conduit à une structuration locale plus importante de l'eau et donc à une diminution de l'entropie. Dans ces conditions, les deux termes, enthalpie et entropie, sont défavorables à la présence de molécules apolaires dans l'eau : par conséquent, l'eau pousse au regroupement de ces molécules apolaires entre elles, reliées par des liaisons de type van der Waals.

Il est important de noter que la plus grande partie de l'énergie d'interaction est due non pas à ces interactions de van der Waals (qui sont faibles) mais aux contributions défavorables à la solvatation de ces molécules apolaires dans l'eau. Donc en absence d'eau, comme par exemple dans le vide du spectromètre de masse, seule subsiste la part de l'énergie d'interaction due aux interactions de van der Waals.

II.3 Transfert de proton

Le transfert de proton à travers la liaison hydrogène est une des plus simples et fondamentales réactions en chimie et en biochimie **[65-74]**. Il intervient dans plusieurs réactions d'oxydoréduction **[75-77]**.

Le transfert de proton en phase gazeuse vers une molécule M est défini par la réaction II.7, dans laquelle tous les réactifs et produits sont en phase gazeuse. La réaction II.7 représente un transfert de proton non dissociatif, c'est-à-dire que le proton saute simplement d'une

molécule à une autre sans autre changement. Cependant, nous verrons plus loin que ce processus de transfert de proton aboutit parfois à une fragmentation de la molécule réceptrice, appelée transfert de proton dissociatif.

La discussion ci-dessous traite d'abord de la thermodynamique des réactions de transfert de protons en phase gazeuse.

$$XH^+ + M \rightarrow MH^+ + X \qquad (II.7)$$

II.3.1 Thermodynamique du transfert de proton

La thermodynamique peut être utilisée pour prédire si une réaction peut ou non se produire dans des conditions données. La quantité clé requise est le changement d'énergie de Gibbs pour la réaction, ΔG, où G représente l'énergie de Gibbs et Δ fait référence à la différence de valeurs entre les produits et les réactifs. La réaction (II.7) sera thermodynamiquement spontanée si le changement d'énergie de Gibbs pour le processus est négatif. Une façon utile d'interpréter cette quantité pour une réaction de transfert de protons est de reconnaître qu'elle dérive d'une différence dans les changements d'énergie de Gibbs pour les deux réactions suivantes :

$$M(g) + H^+(g) \rightarrow MH^+(g) \qquad (II.8)$$

$$X(g) + H^+(g) \rightarrow XH^+(g) \qquad (II.9)$$

Puisque l'énergie de Gibbs est une fonction de l'état, la loi de Hess s'applique et donc le changement d'énergie de Gibbs pour la réaction (II.7) peut être exprimé comme :

$$\Delta G_T^0\ (II.7) = \Delta G_T^0\ (II.8) - \Delta G_T^0\ (II.9) \qquad (II.10)$$

Où T est la température et le 0 en exposant fait référence à l'état standard.
Le changement d'énergie de Gibbs est lié à la constante d'équilibre, Keq, pour la réaction 2.3 par les expressions suivantes :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{eq} \qquad (II.11)$$

$$K_{eq} = \frac{[MH^+][X]}{[M][XH^+]} \qquad (II.12)$$

Dans les équations ci-dessus, T est la température absolue, R est la constante universelle des gaz et les crochets autour des composés chimiques se réfèrent à leurs concentrations en

phase gazeuse.

En acceptant des protons, les réactifs M et X dans les réactions (II.8) et (II.9) agissent comme des bases. La volonté d'une substance d'accepte un proton est commodément représentée par sa basicité, qui est définie comme le négatif du changement d'énergie de Gibbs pour le processus d'acceptation du proton. Imaginez que vous mélangez des quantités à peu près égales de M et de XH^+ dans un récipient fermé et que vous obteniez des quantités à peu près égales de MH et XH^+ lorsque l'équilibre est atteint. Cela correspond à une constante d'équilibre avec une valeur proche de l'unité puisque le numérateur et le dénominateur de l'équation II.12 seront presque égaux, ce qui implique à son tour que $\Delta G_T^0 \approx 0$. Si le composé M a une basicité supérieure à celle du composé X, alors ΔG_T^0 est négatif pour la réaction II.7 et la position d'équilibre est inclinée vers les produits. Cela peut être quantifié à l'aide de l'équation II.11 Par exemple, si le composé M a une basicité d'environ 10 kJ mol^{-1} au-dessus de celle du composé X, la substitution dan l'équation II.11 donne $K_{eq} \approx 60$ à une température de 298 K. Il est clair qu'une différence relativement faible dans les basicités entraînera un biais important de la réaction vers des produits ou des réactifs.

Des tableaux complets de basicités en phase gazeuse pour une large gamme de composés est fournis par Hunter et Lias **[78]** et une liste de basicités pour certaines classes illustratives de composés est fournie dans le tableau II.4. Ces basicités en phase gazeuse peuvent être utilisées pour déterminer la spontanéité d'une réaction de transfert de proton particulière, mais il est plus courant d'utiliser à la place d'affinité du proton. L'affinité pour les protons d'un composé est définie comme le négatif du changement d'enthalpie pour la réaction d'acceptation des protons (par exemple, réaction II.8 ou II.9). Ainsi, si l'acceptation des protons est un processus exothermique, l'affinité des protons est une quantité positive. La basicité en phase gazeuse (B) et l'affinité protonique (AP) sont liées par :

$$AP = B - T\,\Delta S_T^0 \qquad \text{(II.13)}$$

Qui découle de l'expression bien connue

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\,\Delta S_T^0 \qquad \text{(II.14)}$$

Où H est l'enthalpie et S est l'entropie. L'hypothèse derrière l'utilisation d'un changement d'enthalpie (comme dans l'affinité du proton) au lieu du changement d'énergie de Gibbs (comme dans la basicité) pour juger de la spontanéité de la réaction est que le changement d'entropie, ΔS_T^0, dans l'équation II.13 est négligeable. Dans la plupart des cas, il s'agit probablement d'une bonne approximation car un proton est une entité simple dont le transfert d'une molécule à une autre est peu susceptible de modifier l'entropie nette de système de

manière substantielle. Ainsi, dans presque tous les cas pratiques, le processus de transfert de proton représenté dans la réaction II.7 sera thermodynamiquement spontané si l'affinité protonique de M est supérieure à celle de X.

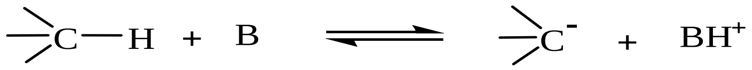
Tableau II.4 Exemples de basicités en phase gazeuse et l'affinité protonique.

Classification	**Molécule**	**Basicité (kj mol^{-1})**	**Affinité protonique (kj mol^{-1})**
Gaz inorganique	O_2	396	421
	N_2	465	494
	CO_2	516	541
	O_3	626	626
	H_2O	660	691
	NH_3	819	854
Alcanes	Méthane	521	544
	Ethane	570	596
	Propane	608	626
	Cyclopropane	722	750
Alcènes	Ethène	652	681
	Propène	723	752
Alcynes	Acétylène	617	641
	Propyne	723	748
Hydrocarbure aromatique	Benzène	725	750
	Toluène	756	784
Alcools	Méthanol	725	754
	Ethanol	746	776
	Phénol	786	817
Ethers	Ether diméthylique	765	792
Aldéhydes	Formaldéhyde	683	713
	Acétaldéhyde	737	769
Cétones	Acétone	782	812
	Butanone	796	827
Acides carboxylique	Acide formique	710	742
	Acide acétique	753	784
	Acide propanoïque	766	797
Esters	Acétate de méthyle	791	822
Nitriles	Acétonitrile	748	779
Amines	Méthylamine	865	899
	Aniline	851	883

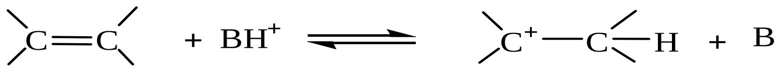
II.3.2 Transfert de proton vers et depuis le carbone

L'une des réactions en solution les plus simples qui peuvent être étudiées cinétiquement est l'ajout ou le retrait d'un proton du carbone. Cela peut se produire de deux manières. Les hydrocarbures substitués qui sont suffisamment acides peuvent perdre un proton pour former

un carbanion (II.15) ou un système insaturé peut être protoné pour donner un ion carbonium (II.16).



(II.15)



(II.16)

Ces réactions couvrent une gamme inhabituellement large de réactivité et les transferts de protons à partir d'un acide aussi faible que le toluène (pKa environ 41) ou aussi fort que l'ion benzene-1-ylium (pKa environ 23) ont été étudiés. Cette revue concerne les taux de réaction (II.15) et (II.16) en solution.

L'intérêt du transfert de protons vers et depuis le carbone découle en partie du fait que ce processus se produit comme une étape élémentaire dans les mécanismes d'un nombre de réactions importantes. Des réactions catalysées par un acide ou une base se produisent souvent à travers des ions carbonium intermédiaires ou des carbanions qui sont produits selon les réactions (II.15) et (II.16). Connaître les propriétés acido-basiques des ions carbonium ou les carbanions peuvent également aider à comprendre les réactions dans lesquelles ces espèces sont présentes en tant qu'intermédiaires réactifs, même lorsqu'elles sont générées par des processus autres que le transfert de protons.

Les études cinétiques des réactions simples telles que le transfert de protons sont également importantes dans le développement des théories de la cinétique. Etant donné que les taux et l'équilibre a peuvent souvent être mesurées pour (II.15) et (II.16), ces réactions ont été utiles dans l'étude des corrélations entre les coefficients de taux et constantes d'équilibre (relations d'énergie libre linéaires).

Les réactions de transfert de protons vers et depuis le carbone ont également fourni des données pour tester les théories des effets cinétique des isotopes. La grande différence de masse entre l'hydrogène et le deutérium signifie que de grands effets cinétique sont observé avec ces isotopes et le transfert de protons vers et depuis le carbone est donc une réaction appropriée pour mesurer ces effets.

Divers aspects du transfert de protons vers et depuis le carbone ont été passés en revue précédemment. Le travail classique de Bell **[79]** couvre l'ensemble du domaine des transferts de protons et discute en détail les mécanismes des réactions catalysées par acide et une base. La structure et la stabilisation carbanions ont été décrites **[80]** et une revue générale de l'ionisation des acides carbonés a été publiée **[81]**. Le rôle des transferts de protons dans les mécanismes des réactions chimiques et biologiques a également été décrit **[82]**.

II.3.2.1 Méthodes expérimentales

Des transferts de protons vers et depuis le carbone ont été observés dont la vitesse varie de ces réactions se produisant en moins d'une microseconde à celles qui prennent plusieurs années pour s'achever, couvrant ainsi presque toute la gamme des vitesses expérimentalement accessibles pour les réactions en solution. Un large éventail de techniques a été appliqué au problème du suivi des transferts de protons vers et depuis le carbone. Une sélection des méthodes les plus utilisées ces dernières années est décrite ici. Les mesures ne sont pas limitées aux conditions dans lesquelles l'acide carbonique est sensiblement dissocié. Les vitesses de transfert de protons pour des acides très faibles ou très forts dans des solutions aqueuses peuvent être obtenues avec des techniques tout à fait classiques.

La discussion des méthodes expérimentales est divisée en deux sections : Sect. II.3.2.1.1, où des mesures directes de transfert de protons telles que (II.15) et (II.16) sont décrites et Sect. II.3.2.1.2, qui concerne les mesures cinétiques d'une réaction globale avec un mécanisme dans lequel le transfert de protons est l'étape déterminant la vitesse.

II.3.2.1.1 Mesure directe des taux de transfert de proton

Lorsque les réactions (II.15) ou (II.16) se produisent sur une échelle de temps de minutes ou d'heures, une méthode conventionnelle peut être utilisée pour suivre l'apparition du produit ou la disparition du réactif. L'ionisation des nitroparaffines en solution aqueuse montrée dans l'équation (II.17).

$$RCH_2NO_2 \ + \ B \longrightarrow RC^{-}H : NO_2 \ + \ BH^{+} \qquad (II.17)$$

Où B peut être ^{-}OH, H_2O ou une espèce tampon, a été suivi de mesurer le changement de pH **[83]**, Conductance **[84]**, ou absorbance UV **[85]** qui se produit lors de l'ionisation.

Les transferts de protons comme (II.15) et (II.16) sont souvent trop rapides pour permettre une mesure utilisant une technique cinétique conventionnelle. Dans un nombre limité d'exemples, l'élargissement de raie RMN a été utilisé pour des réactions avec une demi-vie ($t_{1/2}$) d'environ 10^{-2} sec.

Deux protons distincts (disons un dans le solvant et l'autre dans l'acide carbonique) donneront deux raies dans le spectre RMN si la fréquence à laquelle ils s'échangent est petite par rapport à la différence entre leurs fréquences d'absorption. Si l'échange est rendu plus rapide (par exemple, en augmentant la concentration d'un catalyseur), les lignes fusionneront en une large ligne qui s'accentuera à mesure que la fréquence d'échange augmentera. Un comportement similaire sera observé si un proton échangeant se couple avec d'autres protons

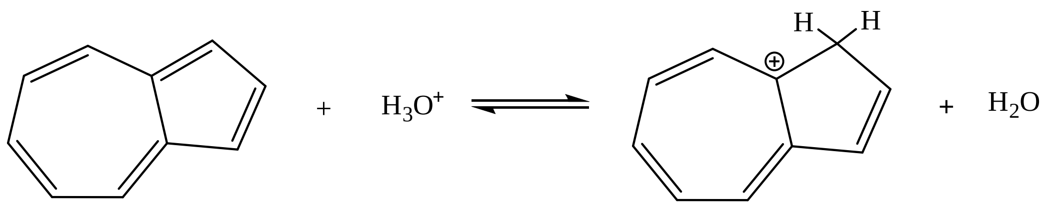
de la molécule pour produire un multiplet. Si le taux d'échange du proton avec le solvant devient grand par rapport à la constante de couplage, le multiplet s'effondrera en un singulet.

L'utilisation de ces deux approches a été faite dans une étude de l'échange de protons d'acétylène avec l'ion hydroxyde dans un mélange eau/alcool et une description complète de la technique est donnée **[86]**. Le transfert de protons catalysé par des ions hydroxydes à partir de 1,1-biséthylsufonyl éthane, $(CH, CH, SO_2)_2$ CHMe, a été observé en solution aqueuse en utilisant la seconde approche **[87]**.

Cependant, cette technique a été beaucoup plus largement utilisée dans les études sur l'échange protonique d'acides oxygénés et azotés **[88]**.

Les méthodes de flux arrêté et de flux continu **[89]** ont été utilisées pour suivre les réactions de transfert de protons avec des demi-vies de l'ordre de la milliseconde. La méthode à flux arrêté qui est plus populaire est essentiellement un dispositif pour mélanger les réactifs rapidement (généralement en une milliseconde) avec certains moyens d'observer la réaction rapide qui suit. Le transfert de protons du cyanure de p-nitrobenzyle à l'ion éthoxyde dans des mélanges éthanol/éther à -77 °C a été étudié de cette manière **[90]**. La réaction a été suivie par spectrophotométrie.

La réaction la plus rapide s'est produite avec $t_{1/2}$ de 2×10^{-2} S bien que l'équipement soit adapté pour suivre les réactions avec $t_{1/2}$ environ 2×10^{-3} S. Une méthode similaire a été utilisée pour mesurer les taux de transfert de protons entre les acides carbonés faibles (par exemple, le triphénylméthane) et les bases (par exemple, les ions alcoxyde) dans le diméthylsulfoxyde **[91]**. Un appareil à flux continu avec détection spectrophotométrique a été utilisé **[92]** pour mesurer les taux d'ionisation des azulénes substitués en solution aqueuse. Réactions (II.18) pour lesquelles des demi-vies comprises entre 2 et 70 msec ont été observées.

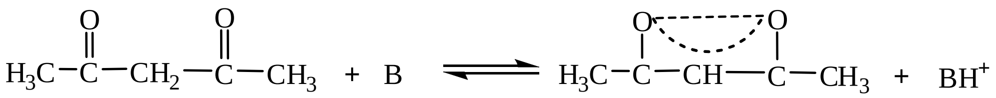


(II.18)

Les réactions se produisant plus rapidement que dans la gamme des millisecondes ne peuvent pas être suivies en utilisant des techniques d'écoulement en raison du temps fini nécessaire pour mélanger les solutions de réactifs. Ce problème est résolu de manière élégante en utilisant des méthodes de relaxation chimique **[93]**. Les réactifs et les produits sont autorisés à s'équilibrer et une perturbation est appliquée à la solution de réaction qui perturbe l'équilibre chimique.

Une perturbation en une seule étape peut être appliquée (par exemple, un changement soudain de température ou de pression) comme dans les méthodes transitoires ou une perturbation périodique peut être utilisée (par exemple, un champ électrique oscillant ou une onde ultrasonore) comme dans les méthodes stationnaires. Pour les réactions de transfert de protons en solution, une seule élévation progressive de la température se produisant en quelques microsecondes ou moins a été utilisée (méthode du saut de température). Une élévation de température de quelques degrés peut être obtenue en déchargeant un condensateur à travers la solution qui doit donc être électriquement conductrice (par exemple, une solution aqueuse ou non aqueuse contenant des sels dissous).

Après le saut de température, la réaction chimique vers une nouvelle position d’équilibre peut être observée en surveillant le changement d’absorbance UV ou visible de la solution. Les conditions dans lesquelles la réaction est étudiée doivent généralement être telles que des concentrations finies à la fois de réactif et de produit soient présentes. Seuls quelques transferts de protons à partir du carbone ont été étudiés à l’aide de cette technique, en grande partie parce que ces réactions peuvent généralement être étudiées à l’aide de techniques conventionnelles. De plus, ce n’est que récemment que la fabrication commerciale d’instruments à saut de température a permis d’étudier des réactions de l’ordre de la microseconde **[94]**. Transfert de protons de l’acétylacétone (II.19) vers un grand nombre de bases (B) a été étudié **[95]** et d’autres exemples comprennent l’ionisation de la diacétylacétone **[96]** et du brormomalononitrile **[97]**.



(II.19)

Les études de transfert de protons à partir du carbone avec $t_{1/2}$ moins d’une microseconde sont assez rares. L’ionisation du cyanure d’hydrogène dans une solution alcaline aqueuse a été étudiée **[98]** en utilisant la méthode stationnaire ultrasonique qui est applicable aux réactions avec $t_{1/2}$ dans la gamme de 10^{-5} à 10^{-9} secs.

Les études de transfert de protons vers et depuis le carbone impliquant la mesure directe de réactions comme (II.15) et (II.16) sont moins courantes que les études d’une réaction globale dans laquelle le transfert de protons est une étape. C’est à ce dernier type d’étude que nous nous intéressons maintenant.

II.3.2.1.2 Etapes de transfert de proton déterminant la vitesse

De nombreuses réactions en chimie organique montrent une catalyse acide ou basique générale et ce sujet a été bien étudié **[79-82]**. La catalyse acide générale signifie que la catalyse

à la fois par l'ion hydronium H_3O^+ et les acides tampons peut être observée et la catalyse basique générale fait référence à la catalyse par l'ion hydroxyde et les bases tampons. Une catalyse acide ou basique spécifique est utilisée pour décrire les cas où la seule catalyse détectable est due à l'ion hydronium ou à l'ion hydroxyde, respectivement.

Dans de nombreux exemples où la catalyse générale est observée, il a été démontré que le mécanisme implique un transfert de protons déterminant la vitesse vers ou depuis le carbone et dans de nombreux cas, le coefficient de vitesse pour la réaction globale est identique au coefficient de vitesse pour l'étape de transfert de protons. Par conséquent, les coefficients de vitesse pour un simple transfert de protons vers ou depuis le carbone peuvent être obtenus en observant la réaction globale et quelques exemples de ceci sont décrits ci-dessous. Lorsqu'une catalyse spécifique est observée, le mécanisme généralement n'implique pas un seul transfert de protons déterminant la vitesse.

Un mécanisme consistant en une protonation ou une dissociation rapide à l'équilibre d'une molécule de substrat, suivie d'une ou plusieurs étapes lentes qui n'implique pas de catalyseurs acides ou basiques, donne lieu à une catalyse spécifique et alors le coefficient de vitesse global ne se réfère pas à la vitesse d'un simple transfert de protons. Même lorsqu'une catalyse générale est observée, il faut veiller à ce que l'information mécaniste soit sans ambigüité. Par exemple, deux mécanismes peuvent être écrits pour une réaction montrant une catalyse acide générale.

Ceux-ci sont représentés dans les réactions (II.20) et (II.21) dans lesquels S se décompose aux produits en présence d'un acide général (BH^+) et d'une base (B).

$$S + BH^+ \xrightarrow{k_{BH^+}} SH^+ + B \qquad \textit{Lente}$$

$$SH^+ \rightarrow \text{Produits} \qquad \textit{Rapide} \qquad (II.20)$$

Taux = $-$ d [S] / dt = d [Produits] / dt = k_{BH^+} [S] [BH^+]

$$S + BH^+ \leftrightarrow SH^+ + B \qquad \textit{Rapide}$$

$$SH^+ + B \rightarrow \text{Produits} \qquad \textit{Lente} \qquad (II.21)$$

K = [SH^+] [B] / [S] [BH^+]

Taux = $-$ d [S] / dt = d [Produits] / dt = k K [S] [BH^+]

Pour le mécanisme (II.20), le coefficient de vitesse observé (k_{BH^+}) est le coefficient de vitesse pour une étape de transfert de proton, alors que dans (II.21), le coefficient de vitesse observé ne se réfère pas à une seule étape de transfert de proton. Les exemples suivants illustrent les manières dont les coefficients de vitesse pour un simple transfert de protons vers ou depuis

le carbone ont été obtenus en mesurant la vitesse d'une réaction globale composée d'un certain nombre d'étapes.

i. Echange isotopique de l'hydrogène

Avec le développement des compteurs à scintillation liquide qui permettent de mesurer avec précision les niveaux de traceur de tritium, les réactions d'échange d'isotopes sont maintenant généralement effectuées avec du tritium plutôt qu'avec du deutérium. Cependant, il est souvent utile de comparer les taux d'échange pour les trois isotopes et l'échange de deutérium peut être suivi en utilisant, par exemple, la spectrométrie de masse **[99]**. Un exemple de l'application de l'échange d'isotopes au transfert de protons à partir du carbone est montré en équations (II.22) et (II.23) pour l'échange catalysé par des ions hydroxydes de phénylacétylène en solution aqueuse **[100]**.

$$PhC{\equiv}CT + OH^- \underset{k_{-1}Sec^{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} PhC{\equiv}C^- + HTO \qquad (II.22)$$

$$PhC{\equiv}C^- + H_2O \xrightarrow{k_2 Sec^{-1}} PhC{\equiv}CH + OH^- \qquad (II.23)$$

Etant donné que la réaction est effectuée dans une plage de pH où le phénylacétylène sera dissocié de manière négligeable (par exemple, à pH 8 en supposant une valeur pk de 21 pour le phénylacétylène **[101]** environ 1 partie sur 10^{13} sera dissociée) le carbanion intermédiaire n'atteint que des concentrations à l'état d'équilibre. Etant donné que le marqueur tritium est présent en quantités de traceur, on suppose également que $k_2 \gg k_{-1}$ où k_{-1} sont écrits sous forme de coefficients de taux du premier ordre y compris les termes de concentration pour HTO et H_2O. Dans ces conditions, l'expression du taux se réduit à :

$$-d\,[PhC{\equiv}CT]\,/dt = k_1\,[OH]\,[PhC{\equiv}CT] \qquad (II.24)$$

La réaction d'échange a été observée **[100]** en suivant la perte d'activité de premier ordre du phénylacétylène marqué au tritium en présence d'ion hydroxyde en excès par extraction de la solution aqueuse à des intervalles de temps et l'activité a ensuite été mesurée avec un compteur à scintillation liquide. La comparaison du taux d'échange des différents isotopes peut être obtenue en mesurant les taux de détritiation et de perte de deutérium dans l'eau (k^T et k^D) ou en mesurant le taux de détritiation dans D_2O et le taux d'absorption du deutérium de D_2O dans des composés non marqués. Substrat (k^T et k^H en D_2O) **[99]**. Dans des conditions où l'expression de vitesse (II.24) s'applique ($k_2 \gg k_{-1}$), la vitesse d'échange isotopique mesure le coefficient de vitesse (k_1) de l'étape de transfert de proton (II.22). Taux

de transfert de protons pour un grand. Une variété d'acides carbonés a été étudiée en solution aqueuse en utilisant cette technique et de nombreux exemples seront discutés tout au long de cette revue. Les réactions sont généralement catalysées par une base générale et par conséquent, on suppose généralement que le taux d'échange isotopique mesure le taux de proton. Transfert de l'acide carbonique à la base générale.

Dans certains cas, notamment dans les solvants à faible constante diélectrique ou la formation de paires d'ion est importante, l'hypothèse que $k_2 \gg k_{-1}$ n'est pas toujours valable. L'intermédiaire formé par réaction entra l'acide carbonique (RCT) et la base (B) peut retourner aux réactifs à une vitesse comparable à la vitesse à laquelle il passe aux produits (II.25).

$$RCT + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RC^- \ldots TB^+ \overset{k_2}{\rightarrow} \text{Echange} \qquad (II.25)$$

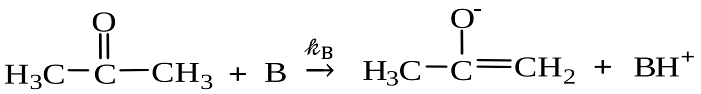
On dit alors que la réaction implique un retour interne **[102]**. Dans ce cas, l'expression du taux est donnée par :

$$-d\,[RCT]\,/\,dt = \{k_1 k_2 /\,(k_{-1} + k_2)\}[RCT]\,[B] \qquad (II.26)$$

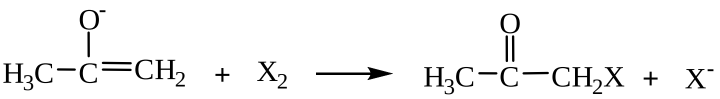
ii. Halogénation des acides carboniques

L'halogénation catalysée par une base générale d'acides carbonés implique souvent un transfert de proton à partir du carbone déterminant la vitesse, et l'halogénation est une technique qui est fréquemment utilisée pour obtenir des vitesses de transfert de protons. La technique a été développée notamment par Bell **[79]** pour mesurer les taux de transfert de proton à partir des cétones. D'autres acides carbonés ont cependant été étudiés, par exemple

les esters **[103]**, les sulfonates **[104]**, les nitro paraffines **[105]** et cyanocarbures **[106]**.dans des conditions choisies qui peuvent varier selon le substrat, le mécanisme illustré pour l'acétone en équations (II.27) et (II.28).



Lente (II.27)



Rapide (II.28)

$$d\,[CH_3 . CO . CH_2X]\,/\,dt = -\,d\,[X]\,/\,dt = k_B\,[B]\,[CH_3COCH_3]$$

La réaction est d'ordre zéro en halogène (X_2) et de premier ordre en catalyseur basique. Les concentrations d'halogène doivent être maintenues assez élevées pour que l'étape (II.28) soit beaucoup plus rapide que l'inverse de la réaction (II.27) **[106]**. Si l'inverse de la réaction (II.27) ne peut être négligé, la réaction ne sera pas d'ordre zéro dans l'halogène.

Les cas où les mécanismes (II.27) et (II.28) tiennent avec halogène et catalyseur basique en excès par rapport à l'acide carbonique, la disparition de l'halogène ou l'apparition du produit bromé sera premier ordre. Avec un excès d'acide carbonique par rapport à l'halogène, la disparition de l'halogène ou l'apparition du produit sera d'ordre zéro.

Des réactions ont été étudiées dans ces différentes conditions et la disparition de l'halogène a été suivie **[103]** par spectrophotométrie ou potentiomètre. Les produits peuvent être suivis par titrage du dérivé bromé **[107]** ou à partir de la conductance de l'ion halogénure libéré **[108]**. L'halogénation des cétones est également généralement catalysée par un acide. Le mécanisme consiste généralement en une protonation rapide de pré-équilibre du groupe cabonyle suivi d'un lent transfert de protons du carbone vers le catalyseur basique **[109]**. L'énol ainsi produit réagit rapidement avec l'halogène.

Le mécanisme global est similaire au mécanisme (II.21) décrit précédemment et le coefficient de vitesse observé est un produit de la constante d'équilibre pour protonation du groupe carbonyle et le coefficient de vitesse pour le transfert de proton à partir du carbone et donc ne se réfère pas à un seul proton étape.

iii. Transfert de protons vers les oléfines

Il existe un certain nombre de réactions qui impliquent un transfert lent de protons vers le carbone oléfinique comme première étape suivie d'autres étapes rapides qui dépendent de l'oléfine étudiée **[110]**. Le mécanisme est représenté dans l'équation (II.29), à savoir.

$$S + HA \xrightarrow{k,lente} SH^+ \xrightarrow{Rapide} \text{Produits} \qquad (II.29)$$

Taux = $-d[S]/dt = d[\text{Produits}]/dt = k[S][AH]$

L'hydratation des oléfines avec R_1= Ar, R_2 = H [43] et $R_1 = R_2$ = Me [44] suit ce mécanisme comme indiqué en (II.30), à savoir.

$$R_1R_2C{=}CH_2 + H_3O^+ \xrightarrow{k,lente} R_1R_2C^+CH_3 \xrightarrow{Rapide} R_1R_2C(OH)CH_3 \qquad (II.30)$$

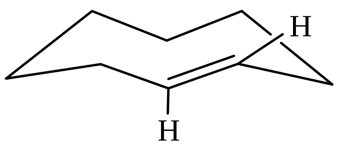
$$-d[R_1R_2C{=}CH_2]/dt = d[R_1R_2C(OH)CH_3]/dt = k[[R_1R_2C{=}CH_2][H_3O^+]$$

Une catalyse acide générale serait prédite pour une réaction avec le mécanisme (II.30) puisque d'autres acides peuvent remplacer H_3O^+ dans la première étape.

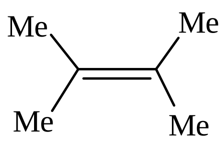
Cependant, cette catalyse n'est pas toujours observable expérimentalement car elle peut être masquée par la catalyse par l'ion hydro. La catalyse acide générale a été détectée dans l'hydratation du *p*-méthoxy-α-méthylstyrène (R_1= *p*-$MeOC_6H_4$, R_2 =H) dans des solutions

tampons de formiate **[113]** mais n'a pas pu être détectée pour l'hydratation de l'isobutène (R_1= R_2 = Me) **[112]**. Une légère catalyse générale était détectable dans l'hydratation du *trans*-cyclooctène(II) et du 2,3-diméthyle-2-butène(III) dans des tampons aqueux $H_3PO_4/H_2PO^-_4$ et HSO^-_4/SO^-_4 **[114]**.

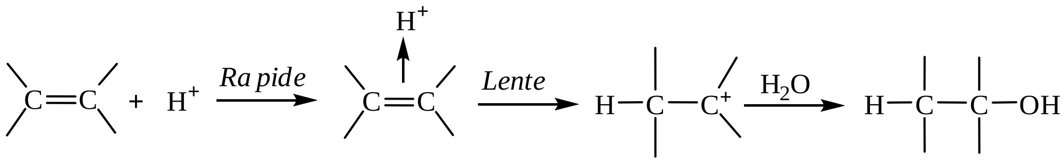
L'observation de la catalyse acide générale établit le mécanisme comme (II.29) et est incompatible avec un mécanisme pour l'hydratation des oléfines montrées dans (II.31) qui implique la formation rapide et réversible d'un complexe, suivie d'un effondrement déterminant la vitesse en un ion carbonium et d'une hydratation rapide **[113]**, à savoir.



(II)

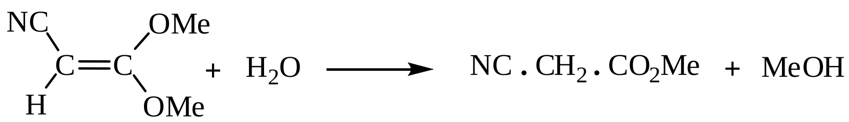


(III)



(II.31)

La catalyse acide générale est également clairement observable **[115]** dans l'hydratation du diméthylacétal de cyanocétène et d'autres acétals de cétène (II.32), à savoir.



(II.32)

Dans l'hydratation de l'isobutène, un mécanisme alternatif (II.33) est écartée en montrant que lorsque la réaction est effectuée dans D_2O, une seule liaison carbone-hydrogène dans l'alcool t-butylique est produit était deutérée **[112]**.

$$Me_2C{=}CH_2 + H_3O^+ + MeOH \rightleftharpoons Me_3C^+ + H_2O + CH_3OH \quad \textit{Rapide} \quad \text{(II.33)}$$

$$Me_3C^+ + H_2O \rightarrow Me_3COH + H^+ \quad \textit{Lente}$$

Cette découverte est compatible avec le mécanisme (II.34).

$$Me_2{=}CH_2 + D_3O^+ \xrightarrow{Lente} Me_2C^+CH_2D \xrightarrow{D_2O\ Rapide} Me_2CO(OD)CH_2D \quad \text{(II.34)}$$

Les preuves du fonctionnement du mécanisme (II.34) dans l'hydratation des oléfines et d'autres réactions apparentées ont été examinées **[110]**.

Références bibliographiques

[1] R. Foster. *Organic Charge Transfer Complexes, Academic Press, New York*, **1969**.

[2] S. Bhattacharya. *Chem. Phys. Lett*. 44, **2007**, 6199.

[3] Y. A. Siham; N. El-Metwally. *Chem. Acta*. 62, **2005**, 578.

[4] E. M. Nour. *Chem. Acta*. 47, **1991**, 743.

[5] H. Dahn; J. D. Aubort, Helv. *Chem. Acta*. 51, **1968**, 6.

[6] U. Yoshio, S. Hiroshi, O. Mokoto, J. *Chem. Soc. Chem. Commun*. 1, **1980**, 28.

[7] I. J. Mayerle, J. B. Torrance, Bull. *Chem. Soc. Jpn.* 54, **1982**, 3170.

[8] E. Gebert, A. H. Reis, J. S. Miller, H. Rommelman, et A. J. Epstein, J. Am. *Chem. Soc*. 104, **1982**, 4403.

[9] P. R. Hammond, *Chem. Soc.* **1963**, 3113.

[10] A. A. Boraei, Spectrochim. Acta A, 58, **2002**, 1895.

[11] S. Abolfazl, R. P. Hamid, Bull. *Chem. Soc.* Ethiop, 20, **2006**, 183.

[12] M. pandeeswaran, K. P. Elango, Spectrochim. Acta A, 65, **2006**, 1148.

[13] A. Moustafa, H. S. Bazzi, Spectrochim. Acta A, 74, **2009**, 180.

[14] K. Ganesh, C. Balraj, A. Satheshkumar, Spectrochim. Acta. A 92, **2012**, 46.

[15] J. Hikbert, D. Walker. *Chem, Rev*, 67, **1967**, 153.

[16] A. Bhattacharya, L. M. Dimichele, U. H. Dolling, E. J. T. Grabowski , *J. Org. Chem*. 54, **1989**, 6118.

[17] J. L. J. Sammis. Am. Chem. Soc. 27, **1905**, 1120–1127.

[18] W. Yikang, S. Xin. *Tetrahedron Asymmetry*, 11, **2000**, 4359.

[19] Y. Nagao, S. Kumagai, E. Fujita, Y. Inan. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans*. **1985**, 2361.

[20] B. Bosdogan, C. A. Peter. *International journal of Antimicrobial Agents*. 23, **2004**, 119.

[21] C. Yingjie, Y. Yushe, C. Kaixian, J. Ruyun, Z. Shuhua. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 13, **2003**, 2318.

[22] a) A. J. Fatiadi. Synthesis **1986**, 246; b) A. J. Fatiadi. Synthesis **1987**, 749; c) J. S. Miller, Angew. *Chem. Int. Ed.* 45, **2006**, 2508; d) D. N. Dhar, *Chem. Rev.* 67, **1967**, 611.

[23] M. A. Casadei, S. Cesa, A. Insei. *Tetrahedron Lett*. 51, **1995**, 5892.

[24] F. Javier casado-Bellver, E. Gonzalez-Rosende, A. Asensio, P. Cava-Montesinos, J. Miquel jorda-gregori, J. Spelvada-Arque. *ECSOC-4*, 1, **2000**, 30.

[25] M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40, **2001**, 2818.

[26] M. Nishio, Tetrahedron, 61, **2005**, 6923.

[27] R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, et G. Terraneo, Coor. *Chem. Rev.* 254, **2010**, 677.

[28] M. Nishio, J. Mol. Struct., 2, **2012**, 1018.

[29] S. J. Grabowski, *Chem. Rev*. 111, **2011**, 2597.

[30] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev*. 21, **1992**, 71.

[31] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, *Int. Rev. Phys. Chem*. 18, **1999**, 119.

[32] G. C. Pimentel , A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman New York, San Francisco.**1960**.

[33] P. Schuster, G. Zundel, et C. Sandorfy, The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments, North-Holland, Amsterdam/New York. **1976**.

[34] D. A.Smith, American Chemical Society. Division of Computers in Chemistry, Modeling The Hydrogen Bond , American Chemical Society, Washington, DC, **1994**.

[35] M. Muraki, Protein Pept. Lett. 9, **2002**, 195.

[36] Y. Nakagawa, K. Irie, R. C. Yanagita, H. Ohigashi, et K. Tsuda, *J. Am. Chem. Soc*. 127, **2005**, 5746.

[37] K. Ramirez-Gualito, R. Alonso-Rios, B. Quiroz-Garcia, A. Rojas-Aguilar, D. Diaz, J. Jimenez-Barbero, G. Cuevas, *J. Am. Chem. Soc*. 131, **2009**, 18129.

[38] M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys*. 13, **2011**, 13873.

[39] *E. V. Anslyn,* D. A. Dougherty. *Modern Physical Organic Chemistry, Sausalito, CA: University Science. **2004**.*

[40] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P.Matsudaira, D. Baltimore, J. Darnell. Mol Cell Biol , New York: W. H. Freeman, 4th edition. **2000**.

[41] J. msley. Very Strong Hydrogen Bonding. Chemical Society Reviews, 9, **1968**, 91–124.

[42] W. Boukhemis. Synthèse Etude Structurale Caractérisation Par Diffraction DesRayons X Et Liaisons Hydrogène De Nouveaux Composés Hybrides, Mémoire de magistère, Université de Constantine, **2014**.

[43] A. George, G. Jeffrey. Hydrogen Bonding An Update. Crystallography Reviews, 4, **1995**, 213–254.

[44] L. C. Pauling, The nature of the chemical bond. Ithaca, NY : Cornell University Press. **1939**.

[45] G. A. Jeffrey, An introduction to hydrogen bond, Oxford University Press,Inc, **1997**.

[46] A. Benseguni. Etude Structurale Par Diffraction De Rayant X Et Etablissement Des Graphe Du Modèle Des Nouveaux Composés Hybrides ,Mémoire de magistère, Université Mentouri- Constantine. **2007**.

[47] T. Steiner. C–H···O Hydrogen Bonding In Crystals. Crystal Reviews, 9, **2003**, 177–228.

[48] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Rev*. 86, **1993**, 635–57.

[49] G. Jeffrey,W .Saenger. Hydorgen Bonding in Biological Stuctures, Springer Science & Business Media. **1991**.

[50] H. Steen. Alkyl Radicals as Hydrogen Bond Acceptons Computational Evidence. Journal of the American Chemical Society, 131, **2009**, 8627–8635.

[51] M. Huggins. Hydrogèn Bridges In Ice And Liquid Water. Journal of Physical Chemistry, 40, **1936**, 723–731.

[52] L. Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University Press. **1960**.

[53] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa. The CH/p Interactions: Evidence, Nature And Consequences. John Wiley & Sons. **1998**.

[54] F. Boursas. Synthèse, Etude Structural Et Théorique De Nouveaux Composés A BaseDe Dérivés Azotés, Thèse de Doctorat, Université de Guelma. **2019**.

[55] W. H. Keesom, Commun. Phys. Lab. Suppl., **1912**, 24–26.

[56] Deboye, *Phys. Z.*, 21, 178 and 22, **1920**, 302.

[57] F. London, *Z. Phys. Chem*., B11, **1930**, 222. *J. Chem. Phys.*,46, **1942**, 305.

[58] E. M. Lifshitz, *Sov. Phys., YETP*, 2, **1956**, 73.

[59] B. V. Derjaguin, Sci. Am., 203, **1960**, 47.

[60] J. Verwey, G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam. **1948**.

[61] J. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press. **1985**.

[62] P. C. Hiemenz. Principles of colloid and surface chemistry, Second edition. Marcel Dekker, Inc. New York. **1986**.

[63] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good. Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. Chemical Revue. 88, **1988**, 927 – 941.

[64] B. Cabane, S. Hénon. Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels. Editions Belin. **2003**.

[65] J. S. Kwiatkwski, T. J. Zielinski and R. Rein. *Adv. Quantum Chem*. **1986**, 18–85.

[66] M. D. Topal and J. R. Fresco. *Nature*. **1976**, 263–285.

[67] W. G. Cooper. *Int. J. Quantum Chem*. **1978**, 14–71.

[68] M. Coll, J. Frau, B. Vilanova, A. Llinas, J. Donoso. *Int. J. Chem*.**1999**, 2–18.

[69] F. Madeja, M. Havenith. *J. Chem. Phys*. **2002**, 117–7162.

[70] S. Alavi L. D. Thomson. *J. Chem. Phys*. **2002**, 101–2599.

[71] R. L. Bell, T. N. Truong. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101–10442.

[72] S. A. Aziz and C. O. Knowles. *Nature*. **1973**, 242–418.

[73] R. W. Beeman and F. Matsumura. *Nature*. **1973**, 242–274.

[74] T. L. Johnson and C. O. Knowles. *Gen. Pharm*. **1983**, 14–591.

[75] R. P. Bell. The Tunnel Effect in chemistry, Chapman and Hall: New York. **1980**.

[76] L. Melander, W. H. J. Saunders. Reaction Rates of Isotopic Molecules; John Wilyand Sons: New York, **1980**, 152.

[77] M. L. Bender. Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins ;John Wiley & Sons : New York, Chapitres 2, 4, 5, **1971**.

[78] E. P. L. Hunter, S. G. Lias. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27, **1998**, 413.

[79] R. P. Bell, The Proton in Chemistry, 2nd edn., Chapman and Hall, London, **1973**.

[80] D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, **1965**.

[81] J. R. Jones, The Ionisation of Carbon Acids, Academic Press, London, **1973**.

[82] (a) W. P. Jencks, Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill, **1969**. (b) M. L. Bender, Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins, Wiley-Interscience, **1971**.

[83] R. P. Bell and D. M. Goodall, Proc. R. SOC. London, Ser. A, 294, **1966**, 273.

[84] S. H. Maron and V. K. La Mer, *J. Am. Chem*. SOC. 60, **1938**, 2588.

[85] D. M. Goodall and F. A. Long, *J. Am. Chem*. SOC. 90, **1968**, 238.

[86] H. B. Charman, D. R. Vinard and M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem*. SOC. 84, **1962**, 374.

[87] B. G. Cox, F. G. Riddell and D. A. R. Williams, *J. Chem*. SOC. **1970**, 859.

[88] E. Grunwald, Prog. *Phys. Org. Chem*. 3, **1965**, 317.

[89] E. F. Caldin, Fast Reactions in Solution, Blackwell, Oxford, **1964**.

[90] E. F. Caldin and E. Harbron, *J. Chem*. SOC. **1962**, 2314, for other similar reactions see E. F. Caldin, E. Dawson, R. M. Hyde and A. Queen, *J. Chem*. SOC. Faraday I ,**1975**, 528.

[91] (a) C. D. Ritchie and R. E. Uschold, *J. Am. Chem*. SOC. 89, **1967**, 2960. (b) C. D. Ritchie and R. E. Uschold, *J. Am. Chem*. SOC. 90, **1968**, 3415. (c) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem*. SOC. 91, **1969**, 6749.

[92] (a) B. C. Challis and F. A. Long, *J. Am. Chem*. SOC. 87, **1965**, 1196. (b) J. L. Longridge and F. A. Long, *J. Am. Chem*. SOC. 89, **1967**, 1292.

[93] (a) For an easily readable description, see D. N. Hague, Fast Reactions, John Wiley,**1971**.

(b) For a complete detailed account, see M. Eigen and L. de Maeyer, in S. L. Fries, E. S. Lewis and A. Weissberger (Eds.), Technique of Organic Chemistry,

Vol. VIII, Part 2, Interscience, New York, **1971**, 895.
(c) See also G. G. Hammes (Ed.), Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part 11, 3rd edn., John Wiley, **1974**.

[94] E. F. Caldin, Chemistry in Britain, Vol. 11, **1975**, No. 1 , p. 4.

[95] M. L. Ahrens, M. Eigen, W. Kruse and G. Maass, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, **1970**, 380.

[96] J. Stuehr, *J. Am. Chem*. SOC. 89, **1967**, 2826.

[97] F. Hibbert and F. A. Long, *J. Am. Chem*. SOC. 94, **1972**, 2647.

[98] J. Stuehr, E. Yeager, T. Sachs and F. Hovorka, *J . Chem. Phys*. 38, **1963**, 587.

[99] A. Streitwieser Jr, W. B. Hollyhead, G. Sonnichsen, A. H. Pudjaatmaka, C. J. Chang and T. L. Kruger, *J. Am. Chem*. SOC. 93, **1971**, 5096.

[100] E. A. Halevi and F. A. Long, *J. Am. Chem*. SOC. 83, **1961**, 2809.

[101] Various pK values have been estimated for phenylacetylene.
(a) J. B. Conant and G. W. Wheland, J. Am. Chem. SOC. 54, **1932**, 1212.
(b) W. K. McEwen, J. Am. Chem. SOC. 58, **1936**, 1124.
(c) See Sect. 4.4 for a discussion of the acidity of acetylenes.

[102] (a) D. J. Cram, ref. 2, p. 28; D. J. Cram and L. Gasser, J. Am. Chem. SOC. 86, **1964**, 2950 ; D. J. Cram, F. Willey, H. P. Fischer, H. M. Relles and D. A. Scott, J. Am. Chem. Soc. 88, **1966**, 2759.
(b) D. J . Cram and W. D. Kollmeyer, *J . Am. Chem*. SOC. 90 , **1968**, 1791.
(c) A. Streitwieser, Jr., P. H. Owens, G. Sonnichsen, W. K. Smith, G. R. Ziegler, H. M. Niemeyer and T. L. Kruger, *J. Am. Chem*. SOC. 95, **1973**, 4254.

[103] R. P. Be1l and J. E. Crooks, Proc. R. SOC. London, Ser. A, 286, **1965**, 285.

[104] R. P. Bell, G. R. Hillier, J. W. Mansfield and D. G. Street, *J. Chem*. SOC. B, **1967**, 827. For a discussion of the bromination of disulphones see Sect. 4.5.

[105] R. G. Pearson and R. L. Dillon, *J. Am. Chem*. SOC. 72, **1950**, 3574.

[106] R. G. Pearson and R. L. Dillon, *J. Am. Chem*. SOC. 75, **1953**, 2439.

[107] For a comparison of some of these methods see ref. 35.

[108] R. G. Pearson and J. M. Mills, *J. Am. Chem*. SOC. 72, **1950**, 1692.

[109] R. P. Bell, ref. 1, **1973**, 142.

[110] J. M. Williams and M. M. Kreevoy, Adv. *Phys. Org. Chem*. 6, **1968**, 63.

[111] W. M. Schubert and B. Lamm, *J. Am. Chem*. SOC. 88, **1966**, 120.

[112] V. Gold and M. A. Kessick, *J. Chem*. SOC. **1965**, 6718.

[113] W. M. Schubert, B. Lamm and J. R. Keefe, *J. Am. Chem*. SOC. 86, **1964**, 4727.

[114] A. J. Kresge, Y. Chiang, P. H. Fitzgerald, R. S. McDonald and G. H. Schmid, *J. Am. Chem*. SOC. 93, **1971**, 4907.

[115] (a) V. Gold and D. C. A. Waterman, *J. Chem*. SOC. B, **1968**, 839.

(b) V. Gold and D. C. A. Waterman, *J. Chem*. SOC. B, **1968**, 849.

CHAPITRE III

Méthodes Théoriques de la modélisation moléculaire

III. Méthodes théoriques de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés, les forces ainsi que les réactions chimiques mais aussi de représenter les modèles des structures en deux ou trois dimensions. L'important développement au cours de ces dernières années des moyens informatiques a permis à la chimie de s'enrichir d'outils informatiques spécialement dédiés à la représentation des molecules.

L'utilisation d'un modèle pour la prédiction des propriétés d'un système moléculaire, nécessitent des hypothèses ainsi que des approximations dont se sert la modélisation moléculaire et ceci en utilisant des méthodes de calculs théoriques telles que la mécanique quantique (QM) (ab initio ou semi empirique), la mécanique moléculaire (MM) et la dynamique moléculaire (DM).

La mécanique quantique s'est imposée de nos jours, comme une théorie fondamentale permettant l'interprétation de maints phénomènes du monde matériel. Cela est dû au fait que la mécanique newtonienne, c'est à dire l'application de l'équation fondamentale de la dynamique, ne peut décrire correctement le mouvement des particules microscopiques.

Les calculs quantiques représentent des outils de plus en plus utiles et fiables pour l'étude de la structure et de la réactivité des composés chimiques **[1,2]**.

Comme toute discipline, la chimie quantique se base sur des postulats et sur des équations. Leurs résolution permet la compréhension de phénomènes qui, par voie expérimentale, seraient très difficiles, voir impossible. L'un des principes fondamentaux de la mécanique quantique repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger **[3]**

III.1 Equation de Schrödinger

L’état d’un système à N noyaux et n électrons est d’écrit en mécanique quantique par une fonction d’onde Ψ satisfaisant l’équation de Schrödinger **[3]**.

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{(III.1)}$$

Ψ : fonctions propres de H.

E : valeurs propres de H.

L'hamiltonien H total d’une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes, dont celui de la cinétique des électrons, de la cinétique des noyaux, des répulsions électrons-électrons, des répulsions noyaux-noyaux et celui des attractions electrons-noyaux.

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i^n\Delta_i-\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_K^N\Delta_K+\sum_{i\rangle j}^n\frac{e^2}{r_{ij}}+\sum_{K\rangle L}^N\frac{Z_KZ_Le^2}{r_{KL}}-\sum_{K=1}^N\sum_{i=1}^n\frac{Z_Ke^2}{R_{Ki}} \qquad \text{(III.2)}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer **[4]** a été avancée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer. Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux et ceux des électrons. Elle se base sur le fait que la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle d'un électron ($m_p/m_e \approx 1836$), alors que les forces agissant sur ces particules sont du même ordre. Les électrons vont donc s'adapter instantanément à tout changement de positions des noyaux. Les mouvements de chaque particule pourront ainsi être étudiés séparément. L'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^n\Delta_i-\sum_{K=1}^N\sum_{i=1}^n\frac{Z_Ke^2}{R_{Ki}}+\sum_{i\rangle j}^n\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(III.3)}$$

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ✓ Structures et énergies moléculaires
- ✓ Energies et structures des états de transition
- ✓ Fréquences de vibration, spectres IR et Raman
- ✓ Propriétés thermochimiques
- ✓ Energies de liaison
- ✓ Chemins réactionnels
- ✓ Orbitales moléculaires
- ✓ Charges atomiques
- ✓ Moments multipolaires
- ✓ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ✓ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ✓ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ✓ Potentiels électrostatiques et densités électroniques

La résolution exacte de l'équation de *Schrödinger* n'est possible que pour l'atome de l'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes poly électroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution de cette équation.

- Les modèles semi-empiriques.
- Les méthodes ab-initio (Hartree-Fock).
- Les approximations de champ moyen (DFT).

III.2 Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques **[5]** de chimie quantique sont basées sur le formalisme de Hartree-Fock , mais certains paramètres sont introduits pour simplifierles calculs. Ces paramètres proviennent, soit de données expérimentales, soit decalculs ab initio. Les méthodes semi-empiriques permettent de modéliser les “ gros ” systèmes moléculaires grâce à deux approximations: La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupartdes intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres. On peut donc considérer les méthodes semi-empiriques comme intermédiaires entre les méthodes quantiques les plus sophistiquées et la mécanique moléculaire. L'avantage des méthodes semi-empiriques par rapport aux méthodes quantiques ab initio est la diminution des temps de calcul, car le nombre d’intégrales à calculer est réduit. Plusieurs méthodes semi-empiriques sont disponibles avec un degré de précision et une rapidité différents Pople, 1970.

Pour nos calculs théoriques, nous avons choisi la méthode PM3 (parametric method 3), car de nombreuses études ont montré qu’elle donnait une meilleure descriptiondes géométries et propriétés électroniques moléculaires ainsi que les interactionsintermoléculaires dans les complexes d’inclusions et de transfert de charge.

Et nous avons utilisé aussi la méthode nommée PM6 pour obtenir les minimas globaux ou locaux correspondent à des géométries « stables » de ces complexes.

La méthode PM6 a été proposée par Stewart **[6]**. Et contrairement aux autres méthodes semi-empiriques, elle a adopté les paramètres d’interaction diatomiquenoyau-noyau de Voityuk’s **[7]** et utilise l’approximation de Thiel **[8]** en ajoutant des orbitales «d» des éléments hypervalents du groupe principal de la classification périodique.

III.3 Les méthodes ab initio

Elles ne font appel à aucun paramètre ajusté à l’expérience. Les calculs sont généralement plus complexes, mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d’Hartree Fock (et post Hartree Fock), soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l’équation de Schrödinger.

Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dansle cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonctiond'onde mais sur la densité électronique ρ(r).

III.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement l'une des méthodes les plus efficaces pour traiter les systèmes chimiques au niveau ab initio. Plusieurs raisons majeures ont contribué à sa popularité pour les applications chimiques:

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système: covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques nécessaires sont moins importantes que pour les calculs "post-HF", rendant ainsi accessible les études de systèmes moléculairesde plus grande taille.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonctiond'onde issue de ce formalisme.

L'idée principale de la DFT est ancienne. Il a fallu attendre les années soixante pour qu'apparaisse la théorie de la fonctionnelle de la densité, basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (Hohenberg, 1964 **[9]**). Les premiers travaux permettant d'exprimer l'énergie d'un système en fonction de sa seule densité électronique ρ(r) **[10]**.

III.5 Différents types de fonctionnelles

III.5.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Kohn et Sham ont en décrit 1965 une procédure de résolution d'un calcul DFT très similaire à la méthode HF. Les électrons sont ici considérés comme des particules indépendantes qui n'interagissent pas entre elles et les équations sont résolues de manière auto-cohérente **[11]**. L'énergie du système s'écrit comme la somme de quatre termes, dont trois sont calculables de manière exacte, à savoir, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux et une partie de l'énergie de répulsion électron-électron. Le dernier terme rassemble les corrections au modèle ainsi que l'ensemble des termes qu'on ne peut pas calculer sans approximation ; il est appelé énergie d'échange-corrélation et on la note E_{XC}. Les équations de la DFT étant similaires à celles des calculs HF (Hartree-Fock), les temps de résolution sont proches. Cependant, dans un calcul DFT la corrélation est prise en compte alors qu'elle ne l'est pas dans un calcul HF. Pour le même temps de calcul, on aura donc un

résultat meilleur. C'est pour cette raison que la DFT est autant utilisée à l'heure actuelle. Précisons tout de même que certains problèmes ne peuvent être résolus par la DFT **[12]**.

III.5.2 Différents niveaux d'approximation

Le terme d'échange-corrélation est souvent décomposé en deux termes : un terme d'échange électronique et un terme de corrélation (on note alors $E_{XC} = E_X + E_C$). Lors de l'utilisation de la DFT, le problème principal est de trouver la fonctionnelle d'échange corrélation la mieux adaptée au problème étudié. Il existe en effet de nombreuses fonctionnelles, calibrées sur un type de molécules données et avec des niveaux d'approximations différents. Selon le type de système considéré et de résultat recherché (thermochimie, spectroscopie, réactivité..etc.), on s'orientera vers l'une ou vers l'autre des fonctionnelles. On rencontre plusieurs niveaux d'approximation dans l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le premier niveau part du modèle du gaz uniforme d'électrons et consiste à ne considérer que la densité électronique locale (et pas ses dérivés). Il se nomme LDA (pour Approximation de la Densité Locale) ; la fin des années 1980 a vu le développement des fonctionnelles dites GGA (pour Approximation du Gradient Généralisé) dans lesquelles les fonctionnelles dépendent non seulement de la densité mais aussi de son gradient (dérivée première de la densité par rapport à l'espace) ; le niveau d'amélioration suivant consiste à utiliser en plus de la densité et de son gradient, le laplacien de la densité (dérivée seconde de la densité par rapport à l'espace) **[13,14]**. Pour des raisons techniques, il a été préféré à ces méthodes l'utilisation de la densité d'énergie cinétique des électrons qu'on nomme fonctionnelles méta-GGA. Considérer des dérivées troisièmes de la densité n'a pas d'intérêt puisqu'une telle fonction n'a pas de signification physique. Les fonctionnelles développées aujourd'hui cherchent principalement à prendre en compte de façon satisfaisante les interactions de van der Waals. Pour cela plusieurs voies sont suivies: il est possible d'ajouter un terme empirique de dispersion **[15]**, de décomposer le terme d'interactions inter-électronique selon la distance entre électrons **[16]** ou encore d'introduire une part de résultat issue de calculs post-HF dans les fonctionnelles **[17]**. Bien évidement, si une complexité élevée apporte un meilleur résultat, elle nécessitera un calcul plus long.

III.5.3 Fonctionnelles hybrides

En plus de ces trois niveaux d'approximation une autre famille de fonctionnelles est apparue, les fonctionnelles hybrides **[18, 19]**. Il s'agit ici de décomposer l'énergie d'échange en une partie calculée de manière similaire à la méthode Hartree-Fock, qu'on appelle échange

exact, et une partie issue des fonctionnelles précédemment citées. Parmi les premières formulations efficaces on trouve une écriture de la fonctionnelle d'échange corrélation sous la forme : EXC = aEXHF + bEXC DFT où a et b sont fixés **[20]**. Cependant si les énergies relatives obtenues sont correctes, les énergies absolues sont très mauvaises. Becke a donc proposé une formulation plus élaborée qui dépend de trois coefficients semi-empiriques pour donner lieu à la fonctionnelle B3PW91 dans laquelle la part d'échange exacte est de 20% **[21]** L'échange DFT vient de la fonctionnelle B88 proposée par Becke et ajustée sur l'énergie d'échange des gaz rares **[22]** alors que la corrélation est celle de la fonctionnelle PW91 **[23, 22]**. Les trois paramètres ont été choisis pour reproduire au mieux les énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, les affinités protoniques et les énergies atomiques d'un ensemble de molécules. En remplaçant la fonctionnelle PW91 par LYP (développée par Lee, Yang et Parr et basée sur l'énergie de corrélation de l'hélium **[24]**), Stephens et coll. ont proposé la fonctionnelle hybride B3LYP qui est assurément la fonctionnelle la plus connue **[25]**. B3LYP ayant été abondamment utilisée en chimie organique.

III.5.4 La fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF (exact), avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr **[26]** La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP **[12, 13]** est l'une des fonctionnelles les plus populaires:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-\mathrm{a})\, E_x^{LSDA} + \mathrm{a}\, E_X^{exact} + \mathrm{b}\, E_X^{B88} + (1-\mathrm{c}) E_C^{LSDA} + \mathrm{c} E_{LYP}^{C} \qquad \text{(III.4)}$$

E_{LYP} C'est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar, E_x^{B88} celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a = 0,2 ; b = 0,7 et c = 0,8. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a = 0,2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes **[27]**.

III.5.5 Fonctionnelles du Minnesota

Les fonctionnelles GGA ont plusieurs défauts majeurs, en particulier elles sousestiment les barrières d'activation. Ceci peut être résolu en partie avec les fonctionnelles méta-GGA. De nouvelles fonctionnelles ont été développées récemment, du type hybride méta-GGA, qui

permettent de mieux résoudre ce type de problèmes. Parmi les plus populaires, on trouve les fonctionnelles de Zhao et Truhlar (M05 **[28]**, M06 **[29]**, M08 **[30]** et leurs dérivées). Elles ont été développées à l'université du Minnesota, d'où l'acronyme M, elles ont étés développées en 2005, 2006 et 2008 respectivement. De l'aveu même de leurs auteurs, les fonctionnelles M05 sont à considérer comme une version préliminaire des fonctionnelles M06, qui sont ensuite été légèrement améliorées avec les fonctionnelles M08 **[31]**.

Outre les travaux de Zhao et Truhlar pour promouvoir leurs fonctionnelles, de nombreux articles de la littérature ont prouvés la qualité des résultats obtenus par les fonctionnelles M06 **[32,33]**. Les fonctionnelles M08 sont ainsi moins utilisées, bien qu'elles soient plus récentes. Leurs absences dans certains codes de chimie quantique est également une cause majeure de leurs assez faible utilisation.

Au sein de la famille M06, on trouve plusieurs fonctionnelles (M06-L **[29]**, M06 **[33,34]**, M06-2X **[33, 34]**, M06-HF **[35]**), chacune étant plus spécifiquement adaptée à un certains types de problèmes (physique du solide, chimie organométallique, chimie organique, spectroscopie …etc.). Si la fonctionnelle B3LYP dépend seulement de trois paramètres ; les fonctionnelles M06 dépendent d'environ de 40 paramètres (38, 39, 38, 35 respectivement). La part d'échange type Hartree-Fock est de 27% dans M06. Le 2X de la fonctionnelles M06-2X signifie qu'il y a deux fois plus d'échange de type Hartree-Fock que dans la fonctionnelle M06, ce paramètre a donc été fixé à 54% par Zhao et Truhlar, et tous les autres ont été recalibrés **[31]**.

III.5.6 La série de fonctionnelles M06

La série de fonctionnelles M06 est un ensemble de quatre fonctionnels métahybrides GGA. Ils sont construits avec un ajustement empirique de leurs paramètres, mais contraignant le gaz électronique uniforme. La famille comprend les fonctionnelles M06-L, M06, M06-2X et M06-HF, avec une quantité différente d'échange exacte sur chacune d'elles. M06-L est entièrement local sans échange HF, donc elle ne peut pas être considérée comme hybride. M06 possède 27% d'échange HF, M06-2X contient 54% et M06-HF comprend 100%.

L'avantage de la fonctionnelle M06-L est dû au fait qu'est rapide, elle est bonne pour les calculs réalisés sur les métaux de transition, en chimie inorganiques et organométalliques. La fonctionnelle M06 est efficace pour la chimie organométalliques, cinétique chimique et l'étude des liaisons non covalentes. La fonctionnelle M06-2X est appropriée pour l'étude des éléments du groupe principal du tableau périodique des éléments ainsi que la cinétique chimique. En ce qui concerne la fonctionnelle M06-HF elle est surtout commode pour les problèmes de transfert de charge. Les forces de dispersion ainsi estimées corrigent l'une des

plus grandes lacunes des méthodes DFT. Le facteur d'ajustement relatif à la correction de dispersion à longue portée de Grimme est de 0,20, 0,25 et 0,06 pour M06-L, M06 et M06-2X respectivement. Alors qu'il prend les valeurs de 1.05 pour B3LYP et 0.70 pour PBE0 **[35]**.

III.6 Fonction de base

Les orbitales atomiques et moléculaires résultent d'une combinaison linéaire de fonctions de base monoélectroniques, sachant qu'une base d'orbitales atomiques est définie pour chaque atome de la molécule. De surcroît, chaque orbitale (atomique ou moléculaire) peut être également développée sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques φ_μ appelées fonctions de base:

$$\Psi i = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i} \emptyset_\mu \quad \text{(III.5)}$$

Les termes $c_{\mu i}$ sont généralement désignés sous le nom de coefficients d'expansiondes orbitales moléculaires Ψi.

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

III.6.1 Les fonctions de type Slater

Ce sont des fonctions notées par STO (STO= Slater type orbitals en Anglais) **[36]** : sont caractérisées par une discontinuité à l'origine donnant une densité électronique correcte :

$$S(\zeta, r) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r)\, Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad \text{(III.6)}$$

Les $Y_{\ell m}$ sont les harmoniques sphériques, N est une constante de normalisation, ζ l'exposant de l'orbitale, n et ℓ et m les nombres quantiques: principal, orbital et magnétique successivement, et r le vecteur position de l'électron en prenant comme origine la position du noyau.

III.6.2 Les fonctions gaussiennes

Ces fonctions ont été proposées par Boys (notée par GTO **[37]** (GTO= Gaussian type orbitals en Anglais) ; elles sont utiles pour la simplification du calcul des intégrales biélectroniques. La forme générale d'une gaussienne est :

$$g(\alpha, r) = N \mathcal{X}^{n} \mathcal{Y}^{m} \mathcal{Z}^{\ell} \exp(-\alpha r^2) \quad \text{(III.7)}$$

Où α est une constante qui spécifie la taille ou extension spatiale de la fonction et Nest une constante de normalisation, Des combinaisons linéaires de primitives gaussiennes sont utilisées pour former les fonctions de base φ_μ et sont appelées gaussiennes contractées.

L'utilisation des orbitales gaussiennes est cependant beaucoup plus répandue (logiciels

Gaussian 98, Games US, Molpro) car les calculs sont beaucoup plus faciles avec les fonctions gaussiennes et, de plus, une fonction Slater peut être correctement approximée en faisant une combinaison de fonctions gaussiennes.

Pour notre étude, nous utiliserons des bases de gaussiennes, c'est-à-dire des bases qui utilisent des fonctions d'orbitales atomiques de type gaussiennes. En pratique, plus la base est grande et complète, plus flexible est la description des orbitales. En effet, moins de restrictions sont imposées aux positions des électrons dans l'espace.

Lorsqu'une seule fonction de base est utilisée par orbitale atomique, la base est dite minimale. Si deux fonctions de base sont utilisées, la base est dite double -ζ (DZ). On peut aussi ajouter des fonctions de polarisation, c'est-à-dire, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur.

De telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques a se délocaliser. De plus, on utilise des orbitales d'exposants petits qui diminuent progressivement lorsque le rayon augmente afin de décrire les régions de l'espace éloignées du noyau. Ces orbitales sont dites diffuses; elles sont importantes pour l'étude d'anions et d'états excités comme des états de Rydberg.

Base minimale

En pratique, les orbitales atomiques de type Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques Gaussiennes (GTO). Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs **[38]**. Elles sont nommées STO-nG, encore appelées bases minimales, n représente le nombre de Gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO).La base minimale la plus simple est la base STO-3G, Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions Gaussiennes primitives.

Base double-zêta ou N-X1G

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases de type valence séparée SV (SV= split-valence). La nomenclature **N-X1G**, N primitives sur les couches intérieures, X1 nombre des primitives pour les contractions des couches de valence. Xest la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zêta (DZ).

Par exemple 3-21G, 6-31G, 6-311G donnent de bons résultats pour les calculs de géométrie et pour les propriétés des électrons de valence, tout en prenant en compte les électrons de cœur. Elles permettent donc de bien décrire la liaison chimique.

- **La base 3-21G** est une split valence-double zêta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont reparties en deux groupes: les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de deux gaussiennes primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

- **La base 6-31G** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe).
- **La base 6-311G** est une split valence-triple zêta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement. Décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électronsde valence les plus éloignés du noyau (externe).

Base polarisée

Les bases polarisées contiennent des OA de polarisation qui permettent une description fine des systèmes plus ou moins polarisés, c'est à dire, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur. De telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à sedélocaliser, par exemple des systèmes ioniques.

En pratique, des orbitales virtuelles sont ajoutées afin de prendre en compte la déformation des orbitales lorsqu'elles participent à une liaison. Par exemple, des orbitales p sont ajoutés pour l'atome d'hydrogène et des orbitales d sont ajoutés pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique.

Par exemple, dans la base 6-31G** des fonctions polarisées sont ajoutées sur les atomes lourds (première étoile) et sur les hydrogènes (deuxième étoile). La base 6- 31G** peut être notée également 6-31G (d, p).

Base diffuse

Les bases diffuses sont indispensables à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque

fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus).Ils sont utilisées pour décrire des régions éloignées des noyaux, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses sont nécessaires pour les systèmes ayant de faibles interactions intermoléculaires (exemple: liaisons hydrogène). Ces bases profitent aussi à la description des liaisons chimiques classiques, affinant la description de ces interactions.

Ces bases sont désignées par un signe + (atomes lourds) ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène.

III.7 Succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents **[39]**. W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension remarquable.

Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais Time Dependant Density Functional Theory) **[40]** qui permet de décrire les états excités.

III.8 Etats excités - théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT):

Jusqu'ici la tâche principale des calculs de TD-DFT a été de déterminer et d'interpréter des spectres électroniques d'absorption. Lorsque l'on veut étudier les états excités d'une molécule en DFT, il n'est paspossible d'étendre simplement les équations de Kohn-Sham. Pour y remédier, il faut utiliser une autre approche qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

Le théorème de Runge et Gross **[41]** établit de façon similaire au premier théorème de Hohenberg et Kohn, qu'il existe une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel externe auquel il est soumis. Dès lors, le potentiel et la fonction d'onde sont dépendants de la densité.

III.9 Modèles théoriques de solvatation

Le rôle de l'eau est primordial pour la structuration et la fonction des édifices biomolé-culaires **[42]**. Pour tenir compte de ses effets en modélisation moléculaire, deux grandes

méthodes sont couramment utilisées. Dans la première, les molécules du solvant sont représentées de manière explicite à l'échelle microscopique, tandis que dans la seconde seuls les effets macroscopiques du solvant sont modélisés.

III.9.1 Solvant explicite

L'utilisation de molécules d'eau explicites est certainement la meilleure représentation du solvant disponible actuellement en modélisation moléculaire. Elle permet en effet de réaliser des simulations stables de dynamique moléculaire à l'échelle de plusieurs dizaines de nanosecondes. De plus, la représentation au niveau atomique de ces molécules rend possible l'observation de la formation de liaisons hydrogène entre le soluté et le solvant. Ainsi, l'utilisation d'un solvant explicite est indispensable lorsque l'eau est en interaction directe avec la biomolécule et que son rôle n'est pas limité à ses effets électrostatiques.

III.9.2 Solvant implicite

L'utilisation de modèles de solvant implicite est une alternative de plus en plus crédible à l'utilisation de solvants explicites. Dans ces modèles, le soluté est considéré comme une cavité de faible constante diélectrique ε_i au sein du solvant représenté comme un milieu continu de constante diélectrique ε_s élevée. Ils permettent notamment de dépasser certaines limitations des modèles de solvant explicite en étant plus avantageux en termes de temps de calcul et en permettant l'obtention de grandeurs thermodynamiques.

III.10 Méthodes d'analyses de la densité électronique

III.10.1 Orbitales Frontières HOMO-LUMO

Lorsque deux atomes se combinent, deux orbitales atomiques donnent naissance à deux orbitales moléculaires : une orbitale d’énergie inférieure (orbitale liante) et une autre orbitale d’énergie supérieure (orbitale antiliante). Si n_A et n_B sont les nombres des OM de A et
B, le calcul des OM revient alors à traiter n_A n_B problème à deux orbitales.

Une première simplification peut être faite en remarquant qu’une interaction à 2 électrons est stabilisante et une interaction à 4 électrons est déstabilisante. Fukui (prix Nobel 1981) a alors introduit en 1952 une approximation **[43]** puisque plus les orbitales sont proches, plus leur interaction est forte, on ne considèrera que les interactions correspondantes aux deux paires d’OM occupées et vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.

La plus haute OM occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) sont appelées par Fukui orbitales frontières car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes (Figure III.1)

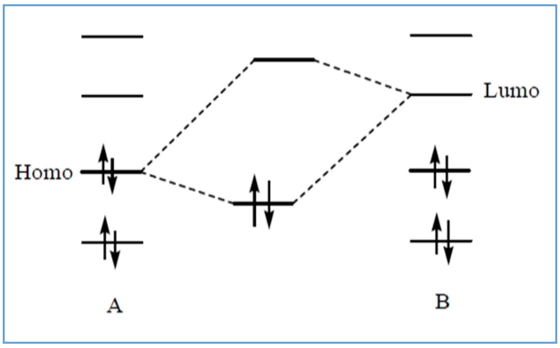


Figure III.1 Approximation des orbitales frontières HOMO-LUMO.

Le problème devient encore plus simple dans le cas d'une réaction à fort caractère ionique. En effet, un réactif nucléophile (ou n'importe quel composé riche en électrons) donne facilement des électrons.

Il réagit donc essentiellement par son HOMO, qui possède une énergie élevée. Inversement, un réactif électrophile (composé pauvre en électrons) tend à recevoir des électrons qu'il ne pourra loger que dans une orbitale vacante.

Un électrophile réagit par conséquent essentiellement par sa LUMO qui a une énergie basse. La stabilisation dépend de l'écart énergitique HOMO-LUMO et du recouvrement entre les orbitales en interaction **.**

III.10.2 Les descripteurs de réactivité globaux (χ, μ, η, ω)

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, …etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Les descripteurs globaux qui sont entre autre l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice de L'électrophilie (ω) ont été calculés en utilisant les énergies des orbitales frontières E_{HOMO} (comme l'énergie d'ionisation) et E_{LUMO} (comme l'affinité électronique).

Ces descripteurs sont indépendants de l'espace, donc ils prennent la même valeur en tout point du système auquel ils se rapportent. Ils permettent donc de décrire la stabilité ou la réactivité globale d'une molécule.

Le potentiel électrochimique (μ) **[44,45]** qui est un descripteur global, est lié à l'électrophilicité et la nucléophilie d'une molécule. Il est l'inverse de l'électronégativité de Mulliken (χ) **[46]**.

En tenant compte des énergies de la HOMO et de la LUMO correspondant au théorème de Koopmans **[47]**, le potentiel électrochimique peut être en fonction de l'énergie du potentiel d'ionisation (PI) et de la première affinité électronique (AE) comme suit :

$$\mu = \frac{1}{2}[PI+AE] = \frac{1}{2}[E_{HOMO} + E_{LUMO}] = -\chi \quad (III.8)$$

La dureté globale (η), exprime la résistance de la molécule au transfert de charge qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte, elle mesure donc la stabilité de la molécule **[48]**.

$$\eta = \frac{1}{2}[E_{LUMO} - E_{HOMO}] \quad (III.9)$$

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électron libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces **[49,50]**. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant.La mollesse (s) est donnée par l'équation:

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (III.10)$$

Des études expérimentales menées en 1998 **[51,52]**, ont conduit à penser que l'indice d'électrophilicité (ω) pouvait être un bon descripteur de la réactivité d'une molécule.

L'électrophilicité (eq III.11) est définie par la capacité d'une molécule à se lier fortement à une entité nucléophile par un transfert d'électrons. Autrement-dit c'est la capacité d'acquérir des électrons pour se stabiliser.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (III.11)$$

III.10.3 L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)

L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molecule dans un schéma de type Lewis **[53]**. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides.

La construction des NBO permet de déterminer une énergie E_{Lewis} de la fonction d'onde. La différence entre E et E_{Lewis} permet d'évaluer la qualité du schéma de Lewis proposé. Une analyse perturbatrice des interactions « donneuses-acceptrices », appelée analyse perturbatrice

au second-ordre est effectuée entre les NBO occupées (donneuses) type de Lewis et les NBO inoccupées (acceptrices), non-Lewis **[54]**. Elle traduit l'interaction « donneuse-acceptrice ». Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO (i) occupée (donneuse) et une NBO (j) vacante (acceptrice).

L'énergie de stabilisation E liée à la délocalisation de i vers j, est explicitement estimée par l'équation suivante **[55]**:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon i \varepsilon j} \qquad \text{(III.12)}$$

Où q_i est l'occupation de l'orbitale donneuse, F (i, j) est l'opérateur de Fock et εi, εj sont les énergies des orbitales NBO **[56]**.

III.10.4 L'analyse de populations de Mulliken

La charge totale d'une molécule est naturellement répartie sur tous les atomes qui la constituent. Chaque atome est ainsi porteur d'une charge partielle, aussi appelée charge atomique, qui dépend de sa nature et de son environnement. Si la notion de charges partielles est très utile pour interpréter la réactivité d'une espèce chimique, elle n'en reste pas moins délicate à formuler d'un point de vue théorique puisque celles-ci ne correspondent à aucune grandeur observable. Il existe bien des données expérimentales qui leur sont régulièrement associées, comme le déplacement chimique en RMN 13C ou le moment dipolaire, mais ces quantités ne donnent pas accès à des valeurs « exactes ». En revanche, il existe de nombreux modèles théoriques permettant de calculer les charges partielles. Tous ces modèles reposent sur une partition de la population électronique entre les atomes du système. Le choix du schéma de partition est crucial puisque c'est lui qui définit, la qualité de la distribution de charges obtenue.

Parmi les méthodes de calcul des charges partielles, nous citons :

- Les méthodes Basées sur le Moment Dipolaire.
- Les méthodes Basées sur la Densité Electronique.
- Les méthodes Basées sur les Orbitales Moléculaires, cette dernière est basée sur deux types d'analyses
  - Analyse de Population Naturelle (NPA).
  - Analyse de Population de Mulliken.

En 1955, *Mulliken* propose une première approche pour le calcul de charges partielles. L'approche qu'il propose à l'époque se distingue par sa simplicité numérique et conceptuelle et reste l'une des plus utilisées aujourd'hui. La charge de Mulliken portée par l'atome i est définie comme la différence entre la population électronique de l'atome isolé (zi) et celle de

l'atome au sein de la molécule.

Cette dernière est définie comme la somme des électrons situés dans les orbitales atomiques centrées sur i et la moitié des électrons situés dans les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques centrées sur i.

Sa formulation mathématique est donc :

$$q_i = Z_i\,[\textstyle\sum_{\mu\in i}(DS)\mu\mu + \frac{1}{2}\sum_{\nu\neq\mu}(\mathrm{DS})\mu\nu] \qquad \text{(III.13)}$$

Où: S: est la matrice des recouvrements,

D: est la matrice densité et μ: désigne une fonction de base quelconque (la somme des fonctions μϵi correspond à la base décrivant l'atome i).

Les résultats de l'analyse de Mulliken sont très dépendants des bases utilisées pour la description des orbitales atomiques. Mulliken lui-même reconnait que cette instabilité constitue une sérieuse limitation à sa méthode **[57]**. Une autre faiblesse de l'analyse de Mulliken provient de la répartition arbitraire des électrons situés dans les orbitales moléculaires. En effet, ces derniers sont attribués pour moitié à un atome et pour moitié au second, sans tenir compte de l'extension spatiale des orbitales moléculaires. Par conséquent, plus la base est étendue, moins l'analyse de Mulliken est fiable. Les composés présentant des liaisons fortement ioniques sont également mal décrits **[58]**. En revanche, l'analyse de Mulliken se montre peu dépendante de la corrélation électronique puisqu'elle conduit à des résultats similaires quel que soit la méthode de calcul utilisée (Hartree-Fock, B3LYP, MP2, QCISD) **[59]**.

III.10.5 L'analyse QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) est une méthode d'analyse topologique de la densité de l'électron et de ses dérivées ($\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$) développée par Bader **[60]**.

La densité électronique peut être assimiler à un gaz à densité non uniforme, donc plus condensé dans une région de l'espace et dispersé dans une autre région de l'espace. La détermination de la forme où la topologie de la densité de charge volumique est assurée par un calcul d'un ensemble de points critiques dans lesquelles le gradient ($\nabla\rho = 0$) s'annule, autrement (ρ=Constante).

III.10.5.1 Gradient de la densité et Bassin atomique

Pour déterminer la trajectoire du gradient de la densité électronique ($\nabla\rho$), on procédé delà manière suivante. On part d'un point quelconque de l'espace; en ce point le gradient est calcule et un "pas" selon la trajectoire vers la densité croissante est suivi. Ce processus ainsi répète avec différents points de l'espace, nous permet de tracer les trajectoires du gradient vers

tous les points critiques. Or les maxima de la densité électronique se trouvent au niveau des noyaux ; tout point de l'espace est donc relie a un des noyaux par le biais d'une trajectoire. Les noyaux sont alors appelés les *attracteurs* du gradient et l'ensemble des points dont la trajectoire finit sur un noyau forme le bassin atomique associe **[61]**.

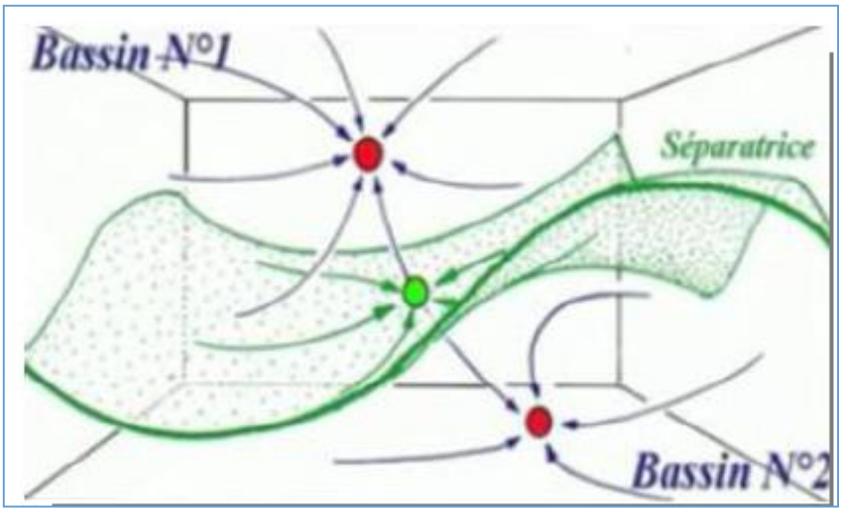


Figure III.2 Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice.

Comme toutes les trajectoires du gradient convergent vers les noyaux, des ***bassins atomiques*** apparaissent dans le dessin du gradient (Figure III.2). Ces bassins sont délimites par des surfaces interatomiques appelés séparatrices, qui satisfont l'équation :

$$\nabla \rho(r).\, n(r)=0 \qquad \text{(III.14)}$$

Ou n(r) représente un vecteur normal a la surface. Cette procédure permet ainsi de réaliser un découpage de l'espace moléculaire en atomes. Ces derniers sont reliés par des liaisons caractérisées au moyen de leur point critique de liaison BCP.

III.10.5.2 Points critiques

Le découpage de l'espace moléculaire en régions disjointes repère plusieurs points stationnaires importants (maximum, minimum, point selle) dénomme Point Critique (CP pour critical point).

Quel que soit le type de points critiques, ce sont toujours des points pour lesquels le gradient de la densité électronique est nul ($\nabla\rho(r_c) = 0$).

Pour classer les différents types de points critiques, il faut trouver un critère dédifférenciation. Ce critère est obtenu via le Laplacien de la densité électronique : si la dérivée seconde de la densité électronique en ce point est négative, alors il s'agit d'un maximum local; si au contraire

elle est positive, alors c'est un minimum local. Le calcul des dérivées secondes de $\rho(r_c)$ serait donc nécessaire.

En effet, considérant les dimensions (x, y, z), nous avons neuf dérivées secondes possibles qui sont représentées sous forme d'une matrice symétrique nommée, matrice Hessienne de $\rho(r_c)$.

Les points critiques sont alors distingues par un couple dealeurs (r, s) ou r représente le rang de la matrice Gessienne (nombre de valeurs propres non nulles) et s la signature (somme algébrique des signes des valeurs propres).Ces valeurs propres sont notées comme suit (λ_1, λ_2, λ_3) avec comme convention ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$.)

Pour les structures moléculaires stables, tous les points critiques sont de rang 3. Dans ce cas, on trouve quatre différentes possibilités:

*(3, +1) : trois valeurs propres positives => un minimum local de $\rho(r)$, il correspond a un point critique de cycle (RCP : Ring Critical Point)

*(3, -3) : trois valeurs propres négatives => un maximum local de $\rho(r)$, il désigne la position du noyau atomique (NCP : Nuclear Critical Point)

*(3, +3) : deux valeurs propres positives et une négative => il est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une autre => un point selle, il correspond a un point critique de cage (CCP : Cage Critical Point)

*(3, -1) : deux valeurs propres négatives et une positive => il est un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres => un point selle, il correspond a un point critique de liaison (BCP : Bond Critical Point)

La figure (III.3) illustre bien les différents types de points critiques CP cités précédemment.

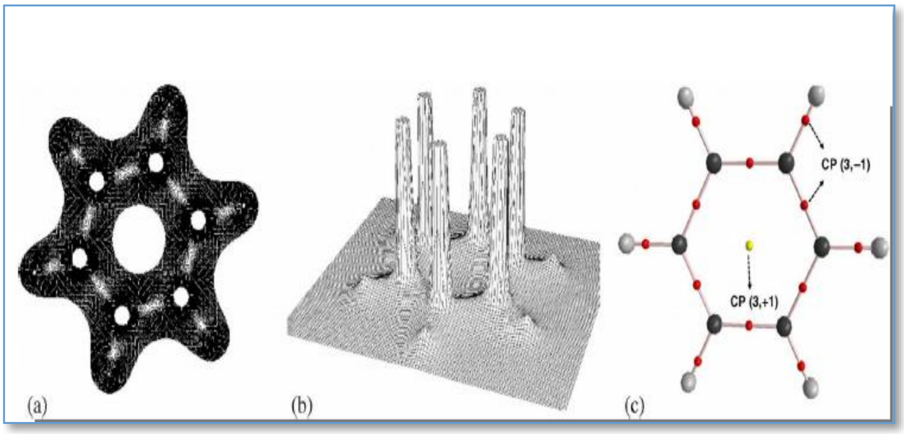


Figure III.3 (a) Carte du contour de la densité électronique, (b) Carte stéréoscopique (topologique), (c) graphe moléculaire du Benzène.

Pour une distribution électronique, le nombre de points critiques présent dans un système moléculaire doit vérifier la relation de Poincare-Hopf suivante :

$$\mathbf{N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 1} \quad \text{(III. 15)}$$

III.10.5.3 Nature de l'interaction interatomique

Comme nous l'avons mentionne précédemment, l'analyse de la densité et de son gradient ne permet pas de donner des informations sur les appariements d'électrons. Untel manque a été résolu en considérant le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r_c)$ qui représente la somme des trois valeurs propres de la matrice Hessienne **[62,63]**.

$$\nabla^2\rho(r_c) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad \text{(III. 16)}$$

La valeur du Laplacien en un point critique indique si la densité est localement concentrée ($\nabla^2\rho(r_c)$<0), ou même diluée ($\nabla^2\rho(r_c)$>0), toujours par rapport au voisinage de ce point. En général, les liaisons chimiques sont classées en deux catégories :

**Interaction a partage d'électron (Shared Interaction)* : le Laplacien de la densité est négatif au point BCP : $\nabla^2\rho(r_c) < 0$. Ce type d'interaction se produit souvent entre les atomes lies par une “liaison covalente”.

Interaction a couche fermée (Closed Shell Interaction)* : le Laplacien de la densité est positive au point BCP : $\nabla^2\rho(r_c) > 0$. Ce type d'interaction correspond aux interactions “ioniques” et “van der Waals”.De nombreuses applications de la théorie AIM, ont contribue dans le développent d'autres relations importantes entre le Laplacien de la densité électronique aux PC et les paramètres topologiques énergétiques. L'une des relations principales est la forme locale du théorème du viriel **[64,65] :

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r_c) = 2\,G(r_c) + V(r_c) \quad \text{(III.17)}$$

ou G(r_c) et V(r_c) représentent respectivement la densité d'énergie cinétique, potentielle. G(r_c) est une quantité positive alors que V(r_c) est négative ; le balancement entre la densité d'énergie cinétique G(r_c) et la densité d'énergie potentielle V(r_c) révèle la nature de l'interaction interatomique établisse entre les deux atomes impliques.

Le théorème de Viriel, appliqué à un point critique de liaison BCP, implique des interactions ayant un Laplacien $\nabla^2\rho(r_c)$<0 sont dominées par une réduction locale de l'énergie potentielle. Inversement, celles possédant une valeur positive du Laplacien ($\nabla^2\rho(r_c)$> 0), sont dominées par un excès local de l'énergie cinétique **[66]**. Cet équilibre entre G(r_c) et V(r_c)

fournira des informations sur la déplétion ou la concentration de la densité électronique, et donc sur le type de liaison.

Un autre critère a été également utilise pour caractériser l'interaction interatomique. Il s'agit du rapport "énergie cinétique/énergie potentielle" ($G(r_c)$/ $V(r_c)$ **[67]**. Lorsque ce rapport est supérieur a 1, la nature de l'interaction est purement non covalente.

Une autre alternative a été propose par Roza et al **[68]** pour évaluer la rigidité d'une interaction au point critique de liaison BCP (3, -1). Elle consiste a combiner le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ avec l'énergie électronique totale H(r).

Les interactions type HBs pourraient être classées selon les critères suivants:

• Les liaisons HBs fortes sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r) <0$ et $H(r) < 0$

• Les liaisons HBs de force moyenne sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r) >0$ et $H(r) < 0$

• Les liaisons HBs faibles sont définies par $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) > 0$

III.10.5.4 Notion de chemin de liaison (Bond Path)

Bader définit des chemins de liaison, correspondant aux trajectoires reliant deux attracteurs et passant par un point critique appelé point critique de liaison BCP. Ce point correspond a un minimum local de la densité électronique suivant le chemin de liaison et a un maximum suivant le plan perpendiculaire.

La présence d'un "bond path" ou un BCP entre deux atomes est la condition nécessaire et suffisante pour l'existence de liaison chimique entre deux atomes en question **[69]**.

III.10.5.5 Ellipticité de la densité électronique

L'ellipticité de liaison, représentée par **ε**, est un autre paramètre intéressant qui fournit une mesure quantitative de l'anisotropie de la densité électronique au BCP.

L'équation de l'ellipticité s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = (\lambda_1 / \lambda_2) - 1 \qquad \text{(III. 18)}$$

Ou λ_1 et λ_2 représente les courbatures dans le plan perpendiculaire a la direction de la liaison, ils déterminent la symétrie de la densité électronique au niveau du point BCP.

*Si $\lambda_1 = \lambda_2$, donc $\varepsilon = 0$ => la liaison présente une symétrie cylindrique, c'est le cas des liaisons simples (C-C) dans l'éthane et triples (C==C) dans l'acétylène.

*Si $\lambda_1>\lambda_2$, donc ε est élevée => la liaison présente une symétrie elliptique, cas des liaisons doubles (C= C).

Par conséquent, **ε** peut être utilisée comme un outil de mesure de la délocalisation.

III.10.6 Analyse des interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG)

L'analyse microscopique de toutes les propriétés physiques et électroniques d'un complexe de transfert de charge est basée essentiellement sur le comportement de l'ensemble de liaisons covalentes mais aussi sur les différentes interactions non covalentes.

Par définition, une liaison covalente est la mise en commun des électrons de valence de deux atomes, cette liaison est très forte et présente une énergie de l'ordre de centaine de kJ /mol **[70]**. Dans ce contexte, on peut parler aussi de la liaison ionique qui est généralement formée par la différence d'électronégativité entre atomes, c'est une liaison purement polarisée.
Il existe dans la pratique une autre famille de liaisons qui est très différente que celles ioniques ou covalentes, il s'agit d'interactions fortes et faibles à effet liant et anti- liant dans le complexe. La nature de ces interactions est purement électrostatique. L'importance de cet effet dépend de l'aspect quantitatif d'atomes dans la structure.

III.10.6.1 Moyen d'analyse et de visualisation des interactions non covalentes (NCI)

Le principe d'analyse des différentes interactions non covalentes est relatif à l'ensemble des forces d'échanges entre ions et dipôles dans le système étudié. Généralement, la répartition de dipôles ainsi que de charges ponctuelles fait partie de la densité de charge volumique ρ qui présente la grandeur rationnelle de cette analyse **[71,72]**.
Le moyen le plus adapté pour la quantification des forces (énergies) d'interactions non covalentes sera essentiellement basé sur les variations ainsi que la répartition de ρ dans l'espace du complexe. À titre d'exemple, pour décrire les forces de Van Der Waals, il suffit d'analyser les zones de faible densité et cela afin de visualiser et de quantifier approximativement les interactions faibles **[73]**.

III.10.6.2 Principe de la NCI

Le principe de cette méthode est basé sur l'exploitation du Gradient Réduit (RDG) de la densité de charge électronique noté s(ρ). Ce terme considère conjointement le gradient ∇ρ ainsi que la valeur de la densité de charge ρ du système **[74]**.

$$(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \qquad \text{(III. 19)}$$

La visualisation de l'interaction non-covalente peut être établie dans les espaces de faibles ainsi de fortes valeurs de densité, et suivant l'aspect relatif du gradient réduit, on peut envisager deux situations possibles :

- $s(\rho) \rightarrow \infty$ pour lequel ρ est prédominante par rapport à $\nabla\rho$ ($\rho\rightarrow 0$), cette situation correspond à des régions de faible densité.
- $s(\rho) \rightarrow 0$ dont $\nabla\rho\rightarrow 0$ est prédominant par rapport à ρ , c'est à dire que même pour des valeurs élevées de ρ, le gradient réduit reste relativement très faible. Les points de l'espace concernés correspondant à cette situation, sont généralement les points critiques de liaisons (BCP).

Un moyen classique qui permet d'identifier la présence ou l'absence d'interaction ente électrons partagés est le Laplacien $|\nabla^2\rho|$, qui caractérise la déplétion ou la concentration de densité de charge dans un espace donné du système, mais l'inconvénient de ce moyen mathématique, est au niveau de la caractérisation du type d'interaction en jeu. Pour cela, la NCI présente l'avantage de définir le type de contribution ou d'interaction non covalente à partir de l'exploitation du signe de la deuxième valeur propre λ_2 de la matrice Hessienne **[75, 76]**.

La visualisation des espaces d'interactions NCI est non seulement liée aux limites du gradient réduit (ρ), mais aussi pour des valeurs intermédiaires, et suivant la valeur du RDG, on peut caractériser tous les contributions possibles dans le système, à savoir les interactions non-covalentes faibles et fortes ainsi que des liaisons.

Selon les valeurs du (ρ) ainsi que le signe de λ_2, on peut distinguer trois types d'interactions NCI **[72]** représentés généralement par des isosurfaces de différentes couleurs.

***i)* Interaction forte stabilisante (type I) :**

Cette interaction concerne les régions d'espaces à valeurs élevées de ρ. La force de contribution dans ce type d'interactions est purement liée au gradient $\nabla\rho$. De plus, la nature de ce type de force peut être identifié par le signe négatif de λ_2 ((λ_2) < 0). Cette interaction à effet attractif est généralement engendrée entre les groupements donneurs et accepteurs à l'intérieur du système, elle est bi-centrique, et hautement localisée. Ce type de contribution est appelée aussi liaison hydrogène.

***ii)* Interaction forte déstabilisante (type II) :**

Appelée aussi interaction de répulsion stérique, son effet purement déstabilisant est complètement opposé à celle de type I. L'identification de cette force est définie par (ρ $signe$ (λ_2) > 0). Il s'agit d'une contribution répulsive entre les pairs d'atomes ainsi que les contraintes

externes, autrement dit, la répulsion stérique est due à une somme de contributions d'atomes proches et multicentriques.

***iii)* Interactions faibles ou de Van Der Waals (type III) :**

Une interaction de Van Der Waals est une contribution délocalisée située dans une zone d'espace de faible densité de charge ρ. De même, le gradient réduit RDG pour ce type de force peut avoir toutes les valeurs possibles dans l'espace réel, et ceci suivant la plage de variation de ∇ρ.

Contrairement au principe d'identification d'interactions de type I et II, qui sont purement lié à $\rho signe$ (λ_2), celles de Van Der Waals ne sont identifiées que par la faible valeur de ρ. De plus, elles sont considérées comme facteur important qui contribue d'une façon significative à l'énergie totale du système.

II.10.6.3 Visualisation NCI

Le moyen de visualisation de l'ensemble d'interactions de notre composé SiC simulé dans ce travail est effectué par le code Critic **[75]**, qui permet l'exploitation des valeurs propre de la matrice Hessienne ainsi que la densité de charge électronique ρ munie de son gradient ∇ρ. Il permet aussi d'attribuer une couleur à chaque type d'interaction (figure III.4) :

- * Interactions stabilisantes (type I) en bleu
- * Interactions déstabilisantes (type II) en rouge
- * Interactions faibles (type III) en vert

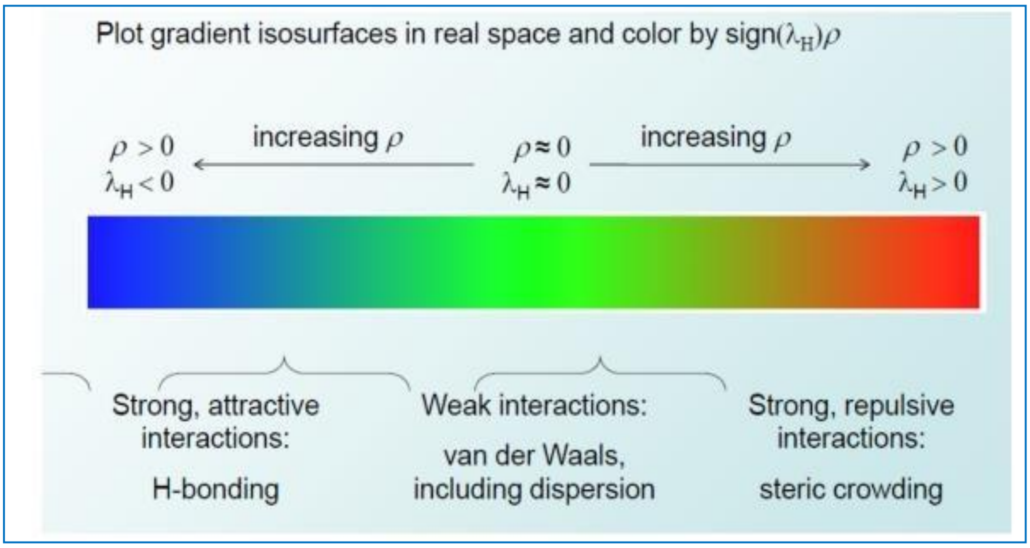


Figure III.4 Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge **[29]**.

Les iso-surfaces d'une représentation NCI en trois dimensions de l'ensemble des interactions NCI, présentent la signature de l'interaction ou de liaison en jeu dans le système **[77]**. Cette visualisation permet dans un cadre général d'identifier le type de liaison suivant le signe de λ , sans avoir la valeur du RDG. Pour cela une version plus pratique, qui assure une représentation détaillée de toutes les contributions électrostatiques, elle montre les variations du RDG en fonction de $\rho\ signe\ (\lambda_2)$. Son avantage est d'identifier l'interaction dans chaque point de l'espace à travers son indice de courbure de densité de charge totale λ_2

III.10.7 L'analyse de décomposition de l'énergie (EDA)

L'analyse de décomposition en énergie (EDA) est une méthode quantitative puissante permettant de décrire les différents types d'interactions intervenant dans le système **[68]**. Elle a été formulée par Kitaura et Morokuma puis par Ziegler et Rauk **[77,78]**. La méthode consiste à décortiquer les interactions qui constituent une liaison chimique entre des fragments d'une molécule. En EDA, l'énergie de liaison totale (ΔEbonding) est décomposée en quatre termes, énergie électrostatique (ΔEelectrostatic), énergie cinétique (ΔEkinetic), énergie de Coulomb (ΔEcoulomb) et énergie de dispersion (ΔEdispersion)

$$\Delta E_{bonding} = \Delta E_{elct} + \Delta E_{kinetic} + \Delta E_{coulomb} + \Delta E_{dispersion} \quad \text{(III.20)}$$

ΔE_{elct} : correspond à l'énergie d'interaction entre les différentes distributions de charge non perturbées des fragments.

$\Delta E_{kinetic}$: c'est le terme d'énergie cinétique.

$\Delta E_{coulomb}$: contient les contributions énergétiques stériques et orbitalaire.

$\Delta E_{dispersion}$: est le terme de dispersion provenant de la correction de Grimme

III.11 Logiciels utilisés

III.11.1 Gaussian09

Gaussian09 (version 2009) **[79]** est le avant dernier programme de structures électroniques de de la série Gaussian. Cette dernière est un logiciel de chimie numérique, créé en 1970 par John Pople et collaborateurs **[80]**, Il peut être utilisé par les chimistes, les ingénieurs chimistes, les biochimistes, les physiciens et autres pour étudier les molécules et les réactions dans le cadre d'une large gamme de conditions, y compris les espèces et les composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition. A partir des lois fondamentales de la mécanique

quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires issus de ces types de base de calcul.

III.11.2 GaussView

GaussView **[81]** est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On pout également l'utilisez pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrants tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

III.11.3 AIMAll

AIMAll **[82]** est un progiciel permettant d'effectuer des analyses quantitatives et visuelles des systèmes moléculaires par la méthode QTAIM (théorie quantique des atomes dans les molécules), à partir de données de fonction d'onde moléculaire.Deux des composants d'AIMAll (AIMExt et AIMInt) sont des dérivés très fortement modifiés et étendus de deux programmes (Extreme et ProaimV) du progiciel AIMPAC développé et mis à jour par des membres du groupe de recherche de Richard F.W. Bader

L'intérêt soutenu pour QTAIM et sa mise en œuvre pratique ont finalement abouti au développement de AIMAll, qui représente un effort de temps perdu depuis plusieurs années.

III.11.4 Hyperchem 7.0

Hyperchem 7.0 est un logiciel de modélisation moléculaire développé par Autodesk, INC, et distribuer hypercube, INC (Ontario, Canada) **[83]**. Hyperchem peut faire des calculs de la mécanique moléculaire et de la dynamique moléculaire, il offre aussi la possibilité de faire des calculs semi-empiriques et même quantique simple.

III.11.5 Logiciel ChemDraw Ultra 8.0

ChemDraw Ultra version 8.0.3 est un logiciel développé en 2003 par Cambridge Soft. Ce logiciel permet à l'utilisateur de créer des modèles 3D, de visualiser, d'analyser et déterminer les propriétés des molécules. C'est un logiciel exhaustif qui offre à l'utilisateur un outil exceptionnel de modélisation et une interface intuitive et facile à utiliser **[84]**.

Références bibliographiques

[1] B. Bigot, F.Volatron. «L'actualité chimique ». 43, **1984**, 50.

[2] H. F. Schaeffer .Acc. Chem. Res, 15, **1982**, 283.

[3] E. Schrôdinger. Ann.physik, 79, **1926**, 361.

[4] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys, 84, **1927**, 457.

[5] W. Kohn, *Phys. Chem.*, 100, **1996**, 12974.

[6] J. J. P. Stewart, J. Mol. Model. 13, **2007**, 1173– 1213.

[7] A. A. Voityuk, N. Rösch, *J. Phys.Chem*. A. 104, **2000**, 4089–4094.

[8] W. Thiel, A. A. Voityuk, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 616–626.

[9] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, B864 – Published 9 November **1964**.

[10] Thomas, **1927**; Fermi, **1928**.

[11] ESSAFI, Stephanie Labouille. Thèse de doctorat : Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques: de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents. **2012**.

[12] A. KHERROUBA. Thése Magister : Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. **2012**.

[13] E. I. PROYNOV, A. VELA, et D. R. SALAHUB. Nonlocal correlation functional involving the Laplacian of the density. Chemical physics letters, 230, **1994**, 419–428.

[14] BECKE, D. Axel. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. The Journal of chemical physics, 104, **1996**, 1040–1046..

[15] CHAI, Jeng-Da et HEAD-GORDON, Martin. Systematic optimization of longrange corrected hybrid density functionals. The Journal of chemical physics,128, **2008**, 084106.

[16] GRIMME, Stefan. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. Journal of computational chemistry, 25, **2004**, 1463–1473.

[17] GRIMME, Stefan. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. The Journal of chemical physics, 124, **2006**, 034108.

[18] BECKE, D. Axel. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. The Journal of chemical physics, 98, **1993**, 1372–1377.

[19] BECKE, Axel: “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact 55 exchange”. *J. Chem. Phys*, 98, **1993**, 5648–5652.

[20] BECKE, Axel: “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”. Phys. Rev. A, 38, **1988**, 3098–3100,.

[21] BURKE, Kieron, PERDEW, P. John, et WANG, Yue. Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In : Electronic Density Functional Theory. Springer US, **1998**, 81–111.

[22] PEVERATI, Roberto et TRUHLAR, Donald G. Exchange–correlation functional with good accuracy for both structural and energetic properties while depending only on the density and its gradient. Journal of chemical theory and computation, 8, **2012**, 2310–2319.

[23] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, G. Robert. Development of the ColleSalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical review B, 37, **1988**, 785.

[24] WIITALA, W. Keith, HOYE, R. Thomas, et CRAMER, J. Christopher. Hybrid density functional methods empirically optimized for the computation of 13C and 1H chemical shifts in chloroform solution. Journal of chemical theory and computation, 2, **2006**, 1085–1092.

[25] BOUSOUF Karim. Thèse de doctorat en chimie analytique: Etude systématique des complexes Zn^{+q} Im_n (où q = 0, 1, 2; n = 1 – 4). Université Paris-Est, **2016**.

[26] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields Journal of *Phys. Chem.* 1er Novembre 98, **1994**, 11623–11627.

[27] ZHAO, Yan, SCHULTZ, E. Nathan, et D. G. TRUHLAR. Exchange-correlation functional, http://dx.doi.org/10.1063/1.2126975

[28] ZHAO, Yan et TRUHLAR, G. Donald. A new local density functional for maingroup thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. The Journal of chemical physics, 125, **2006**, 194101.

[29] ZHAO, Yan et TRUHLAR, G. Donald. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. Journal of Chemical Theory and Computation, 4, **2008**, 1849–1868.

[30] ZHAO, Yan et TRUHLAR, G. Donald. Applications and validations of the Minnesota density functionals. Chemical Physics Letters, 502, **2011**, 1–13.

[31] ZHAO, Yan et TRUHLAR, G. Donald. Density functionals with broad applicability in chemistry. Accounts of chemical research, 41, **2008**, 157–167.

[32] SILVA, J. Pedro et RAMOS, Maria Joao. Successes and failures of DFT functionals in acid/base and redox reactions of organic and biochemical interest. Computational and Theoretical Chemistry, 966, **2011**, 120–126.

[33] ZHAO, Yan et TRUHLAR, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), 120, **2008**, 215–241.

[34] ZHAO, Yan et TRUHLAR, Donald G. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. The Journal of Physical Chemistry A, 110, **2006**, 13126–13130.

[35] J. R. MONTGOMERY, A. John, FRISCH, J. Michael, OCHTERSKI, W. Joseph, et al. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. The Journal of chemical physics, 110, **1999**, 2822–2827.

[36] J. C. Slater, Phys. Rev., 57, **1930**, 57.

[37] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., 200, **1950**, 542.

[38] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys*, 51, **1969**, 2657.

[39] J. p. perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, j. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput.5, **2009**, 902.

[40] A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, A. Vela, J. Jödicke, C. J. Molec. Struct. (Theochem), 762, **2006**, 179.

[41] E. Runge, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, **1984**, 997–1000.

[42] P. Nicholls, Introduction : the biology of the water molecule. Cell. Mol. Life Sci, 57, **2000**, 987.

[43] K. Fukui. : A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys*. 20, **1952**, 722–725.

[44] R. G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, **1989**, 112-113.

[45] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, Chem Rev, 103, **2003**, 1793–1874.

[46] R. S. Mulliken, *J. Chem Phys*, 2, **1934**, 782–793.

[47] T. Koopmans, Physica, 1, **1934**, 104–113.

[48] R. G. Pearson, *J. Chem Educ*, 64, **1987**, 561–567.

[49] R. G. Parr, L. V .Szentpaly , S Liu, *J. Am Chem Soc*, 121, **1999**, 1922.

[50] L. R. Domingo, M Arno, R .Contreras, P. Perez, *J. Phys Chem*, 106, **2002**, 952.

[51] A.T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, and D .G. Covell, Pro. Natl. Acad. Sci. USA, 95, **1998**, 11578–11583.

[52] M. Huang, A. Maynard, J. A. Turpin, L. Graham, G. M. Janini, D. G. Covell, and G. R. William, *J. Med. Chem*, 41, **1998**, 1371–1381.

[53] G. Lewis, *J. Am Chem Soc*, 38, **1916**, 762–785.

[54] A. E. Reed, L. A. Curtiss, et F. Weinhold, Chem Rev, 88, **1988**, 899–926.

[55] M.S. Sadjadi, B. Sadeghi, K. Zare, THEOCHEM, 817, **2007**, 27–33.

[56] M. MERCY, Thèse, Université de Toulouse, **2010**.

[57] P. Politzer, R. S. Mulliken, *J. Chem Phys*, 55, **1971**, 5135–5136.

[58] J. B. Collins, A. Streitwieser, *J. Comput Chem*, 1, **1980**, 81–87.

[59] F. De Proft, J. M. L. Martin, P. Geerlings, *Chem Phys Lett*, 250, **1996**, 393–401.

[60] R. F.W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory; Clarendon: Oxford, U.K., 1, **1990**, 438.

[61] N. Cheron, These de doctorat: Approche theorique de la reactivite des iso-nitriles en chimie organique, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon - ED206, **2011**.

[62] R. F.W. Bader, H. W. Essen, *J. Chem. Phys.*, 80,**1984**, 1943.

[63] R. F.W. Bader, R. J. Gillespie, J. P. Mac Dougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **1988**, 7329.

[64] R. F.W. Bader, **1990** Oxford.

[65] R. F.W. Bader, *Acc. Chem. Res*, 18, **1985**, 9.

[66] P. S. V. KUMAR, V. R. VENDRA, V. SUBRAMANIAN, *J. Chem. Sci*, 128, **2016**, 1527.

[67] M. Ziolkowski, S. J. Grabowski, J. Leszczynski, *J Phys. Chem.* 110, **2006**, 6514.

[68] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 11154.

[69] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* 113, **2009**, 10391.

[70] P. Granger. Panorama des liaisons chimiques, Paris, Elsevier-Masson, **1997**.

[71] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-SánchezJ. Contreras-García, A. J. Cohen, Yang, *Chapitre 2. Techniques d'analyses de la densité de charge électronique* 61W. *J. Am. Chem.* Soc. 132, **2010**, 6498–6506.

[72] J. Contreras-García, W. J. Yang, Phys. Chem. 115, **2011**, 12983–12990.

[73] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan, W. J. Yang, Chem. Theory Comput. 7, **2011**, 625–632.

[74] Vanessa Riffet. Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes biologiques : approches théoriques. Chimie. Ecole polytechnique, **2014**.

[75] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnan, Journal Applied Physics.46, **1975**, 2774.

[76] Guedda Hayat. Étude ab-initio de l'effet de la pression hydrostatique et non hydrostatique, **2017**.

[77] K. Morokuma, *J. Chem. Phys. 55*, **1971**, 1236–1244.

[78] K. K. Chacko, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **1981**, 1708.

[79] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[80] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 236, **1970**.

[81] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Gaussview Version5, Semichem. Inc., Shawnee Missions KS, **2009**.

[82] AIMAllsoftwere (Version 13.11.04, http://aim.tkgristmill.com).

[83] Hyperchem, Inc, **2000**.

[84] ChemDraw Ultra ver. 8.0.3, September 24, by CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, USA. **2003**.

Partie 2

Calculs, Résultats et Discussions

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier l'importance des différentes interactions non-covalentes des complexes de transfert de charge (**TC**) entre le β-cyclodextrine (β-CD) comme donneur d'électrons et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), et le tétracyanoéthylène (TCNE), comme accepteurs d'électrons π (figure IV.1). Ces deux complexes ont été étudiés à l'état solide avec une stœchiométrie 1:1 et synthétisés puis caractérisés par les techniques spectroscopiques usuelles telles que IR-FT, et la RMN du ^1H. L'étude par spectroscopie IR-FT et RMN du ^1H la masse aussi est intéressante a confirmé que la réaction a précédé la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC). Les distinctions remarquées dans les bandes vibrationnelles observées du complexe et de leurs constituants pour les groupes fonctionnels, c'est-à-dire C = O, O–H, C≡N, C–H et C–Cl participant à la formation de liaisons H, confirment la formation du complexe actuel. Les complexes CT ont été formés par transfert de proton de β-CD vers DDQ et TCNE montrant des liaisons N^+--H–O^- et C=O^+--H. Comprendre l'interaction entre donneur et accepteur capable d'interpréter l'interaction donneur-accepteur et le mécanisme d'action entre ces composés.

IV.2 Produits chimiques et Instruments

Tous les produits chimiques ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich; leurs puretés et leurs numéros CAS sont répertoriés dans le tableau (IV.1). L'eau a été distillée deux fois et déionisée avec une conductivité de 5 µS/cm à 25°C.

Tableau IV.1 Puretés et numéros CAS des produits chimiques utilisés dans ce travail.

produits chimiques	CAS	Pureté
β-cyclodextrine	7585-39-9	>97%
TCNE	670-54-2	>98%
DDQ	84-58-2	>97%

Les IR-FT des réactifs et des complexes formés sous forme de pastilles de KBr sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre Perkin Elmer IR-FT.

Le spectre RMN du ^1H a été recueilli sur un spectromètre Bruker DRX- 250 à 400 MHz. Les mesures ont été effectuées à température ambiante en utilisant le DMSO-d_6 (diméthylsulfoxyde, d_6) comme solvant et le TMS (tétraméthylsilane) comme référence interne.

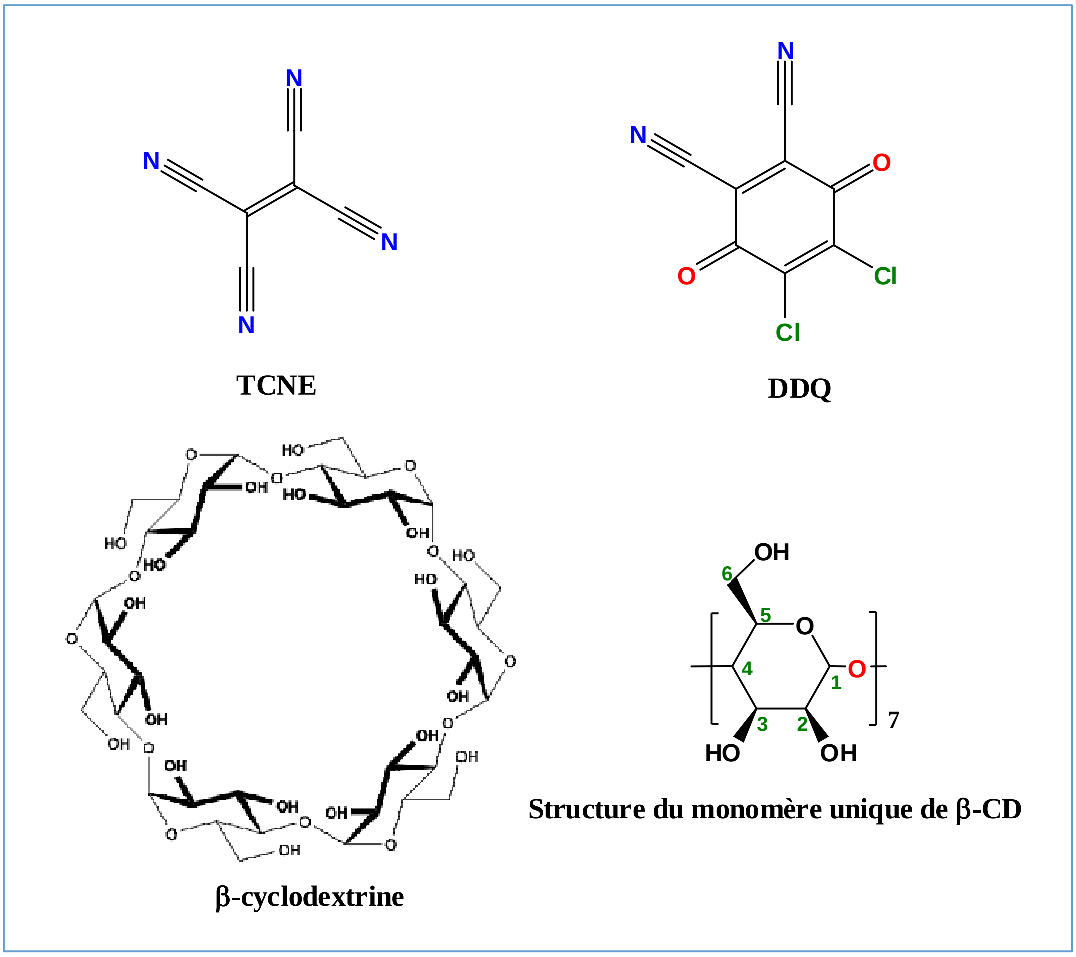


Figure IV.1 Structures chimiques de β-cyclodextrine, DDQ, et TCNE.

IV.3 Préparation des complexes solides

Les deux complexes solides DDQ et TCNE avec β-CD: [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)] ont été préparés a un rapport molaire de 1:1. Pour chaque complexe, 1 mmole de β-CD dans l'eau (10 ml) a été ajoutée goutte à goutte à 1 mmole de chaque accepteur dans le méthanol (10 ml).

Les mélanges ont été agités pendant une nuit et laissés s'évaporer lentement à température ambiante. Un changement de couleur a été observé lors du mélange de la solution de β-CD avec l'un quelconque des accepteurs. Ces nouvelles couleurs observées sont rouge-brique foncé pour [(β-CD)(DDQ)] et jaune pâle pour (β-CD)(TCNE)]. Ces changements de couleurs représentent une preuve solide de l'interaction supramoléculaire entre le donneur (β-CD) et chacun des accepteurs-π (DDQ et TCNE).

IV.4 Résultat et discussion

IV.4.1 Infrarouge

La preuve de l'interaction du donneur avec chacun des accepteurs est la présence des principales bandes dans le spectre du complexe résultant. La comparaison des spectres du donneur et de chacun des accepteurs seuls avec le spectre de leur complexe correspondant permet de relever des modifications en fréquence et/ou d'intensité des bandes suite à la formation des complexes.

Les bandes de spectres IR-FT de la β-cyclodextrine donneuse libre, des accepteurs libres (DDQ, TCNE) et de leurs produits CT solides correspondants sont présentées sur la figure IV.2 et la figure IV.3, tandis que les attributions de leurs bandes spectrales IR-FT caractéristiques sont rapportées dans le tableau IV.2. La formation des complexes CT lors de la réaction de la β-cyclodextrine avec TCNE et DDQ est fortement étayée par l'observation des principales bandes infrarouges du donneur et des accepteurs dans les spectres du produit.

Le spectre IR-FT des bandes distinguées dans le donneur libre (β-CD) montre la vibration suivante : Une large bande correspond à l'étirement vibrationnel ν (O–H) observé à 3283,58 cm^{-1}, et ν (C–H) vibrations à 2925,37 cm^{-1}. Le spectre IR de la β-cyclodextrine est caractérisé par d'autres modes d'élongations à 1026,86 cm^{-1}, attribués en ν (C – O).

IV.4.1.1 Complexe [(β-CD) (DDQ)]

Le spectre IR-FT du complexe [(β-CD) (DDQ)] (figure IV.2) a indiqué que la bande résultant de la vibration ν (C≡N) de l'accepteur libre DDQ change de fréquence et diminue d'intensité après la complexation TC. À titre d'exemple représentatif, la vibration ν (C≡N) du DDQ libre est observée à 2229,42 cm^{-1}, tandis que dans son complexe, ν (C≡N) apparaît à la valeur de nombre d'onde inférieure (2217,48 cm^{-1}). Il est clair que ν (C≡N) de DDQ diminue au cours de la complexation. La bande caractéristique du groupe ν (O–H) observée à 3283,58 cm^{-1} dans la donneuse libre (β-CD) est déplacée à 3273,34 cm^{-1} dans le complexe, et son intensité diminuée. Ces observations confirment clairement que le groupe OH du donneur β-CD et le groupe C≡N de l'accepteur DDQ ont participé au processus de complexation.

Le groupe cyano (C≡N) est un groupe électro-attracteur qui existe dans le DDQ dans un système de liaisons conjuguées. La densité électronique π*–CN semble augmenter et accepter plus facilement un proton du donneur à cause du processus de retrait d'électrons et du système d'électrons conjugués. Ainsi, le mode d'interaction entre β-CD et l'accepteur DDQ se produit également par la migration d'un ion H^+ (Proton phénolique -OH) vers l'un des groupes cyano

de l'accepteur DDQ pour former un ion positif (–C≡N$^+$ H), qui s'associe à l'anion (–O$^-$) pour former des paires d'ions **[1,2]**.

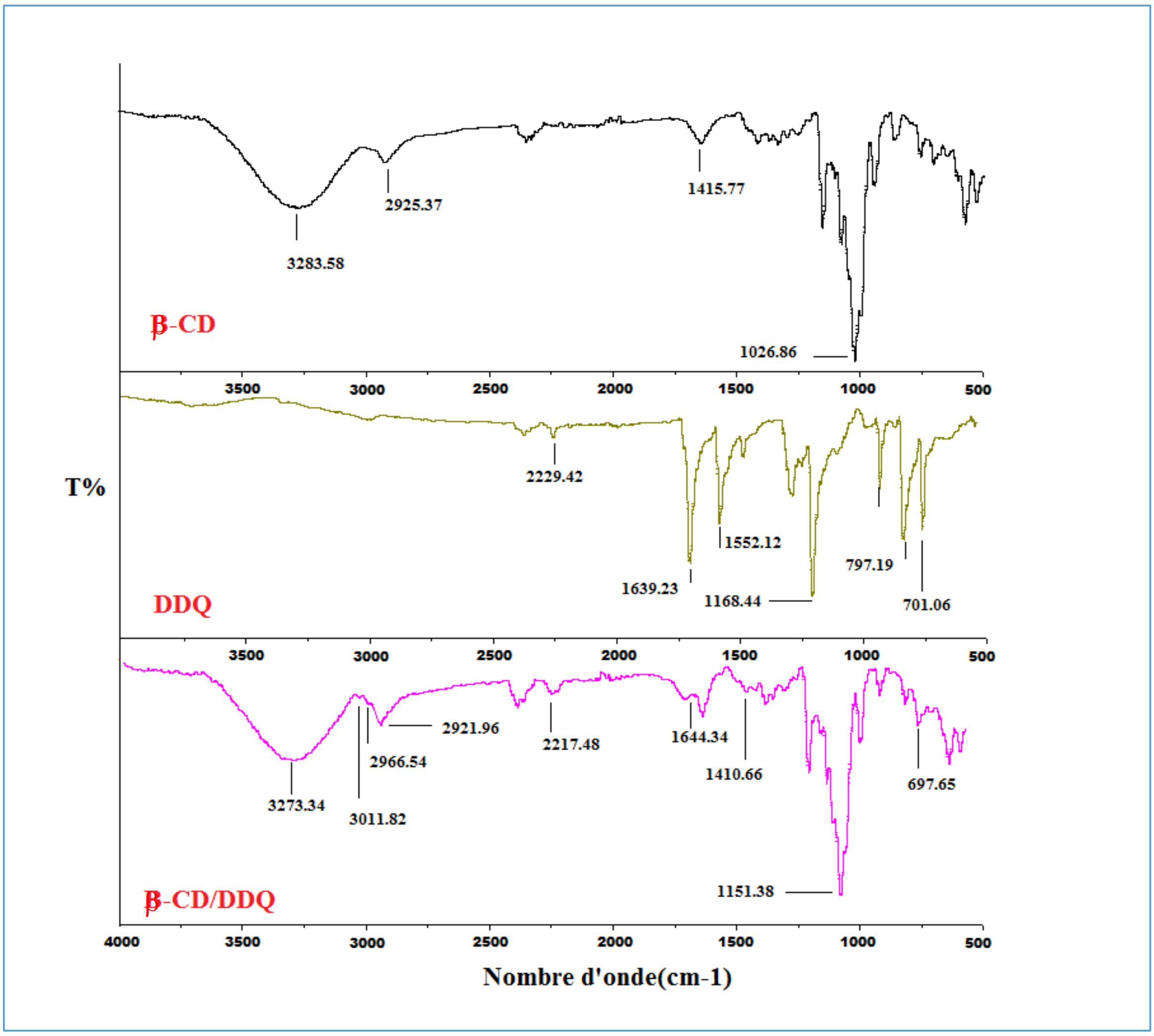


Figure IV.2 IR-FT du donneur libre (β-CD), DDQ libre, et le complexe de transfert de charge correspondant [(β-CD)(DDQ)].

Le pic vibrationnel pour la formation du complexe CT observé à 3011,82 cm^{-1} devrait montrer une vibration d'étirement ν (O$^-$…H–N$^+$). La présence de cette liaison (O$^-$…H–N$^+$) affirme que le nouveau complexe a été formé entre β-CD et DDQ. Cette liaison formée par le transfert d'électron de l'azote de DDQ à l'hydrogène de β-CD démontre que la liaison hydrogène est généralement faible. Les groupes de bandes attribuées aux vibrations ν (C=O) et ν (C=C) apparaissent respectivement à 1639,23 cm^{-1} et 1552,12 cm^{-1} dans le DDQ libre, avec un décalage vers les nombres d'onde supérieurs à 1644,34 cm^{-1} et 1582,94 cm^{-1}, respectivement. La liaison (C=O$^+$…H–O$^-$) a été formée en raison de l'interaction entre le donneur β-CD et l'accepteur DDQ via une liaison hydrogène et un pic obtenu à 2966,54 cm^{-1}.

Tableau IV.2 Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions provisoires pour la β-cyclodextrine, la DDQ, la TCNE et les complexes de transfert de charge formés.

β-CD	DDQ	TCNE	CTC		Assignements
			β-CD/DDQ	β-CD/TCNE	
3283.58			3273.34	3268.23	ν (O–H)
2925.37			2921.96	2920.25	ν (C–H)
1415.77			1410.66	1414.07	ν (C–H) of CH_2
1026.86			1023.45	1021.74	ν (C–O)
			3011.82	3003.83	ν (N^+--H–O^-)
			2966.54		ν (C=O^+--H) H– bonding
	2229.42		2217.48		ν (C≡N)
	1639.23		1644.34		ν (C=O)
	1552.12		1582.94		ν (C=C)
	1168.44		1151.38		ν (C–C)
	701.06		697.65		ν (C–Cl)
		2255.01		2224.30	ν (C≡N)
		1577.82		1589.76	ν (C=C)
		1154.79		1163.32	ν (C–C)

IV.4.1.1 Complexe [(β-CD)(TCNE)]

Le spectre IR-FT du complexe [(β-CD)(TCNE)] (figure IV.3) montre que la vibration ν (C≡N) est observée à 2255,01 cm^{-1} dans le TCNE libre est décalée à 2224,30 cm^{-1} dans le complexe , et son intensité en diminué. La bande caractéristique du groupe ν (O–H) observée à 3283,58 cm^{-1} dans le donneur libre (β-CD) est décalée à 3268,23 cm^{-1} dans le complexe, et son intensité diminue.

La liaison N^+… H–O^-) a été formée en raison de l'interaction entre le donneur et l'accepteur via une liaison hydrogène et un pic obtenu à 3003,83 cm^{-1}. Les bandes caractéristiques de C–C et C=C observées à 1154,79 cm^{-1} et 1577,82 cm^{-1} de TCNE libre, respectivement, sont décalées à 1163,32 cm^{-1} et 1589,76 cm^{-1}.

Généralement, la présence de divers groupes donneurs de liaisons hydrogène de la β-cyclodextrine, comme l'alcool (–OH) et (–CH) facilite la liaison hydrogène et les interactions CT avec les molécules acceptrices (TCNE et DDQ). D'autre part, la présence d'électrons de paires isolées dans les atomes d'oxygène de DDQ et du groupe de retrait C≡N dans TCNE fait de ces deux régions des régions acceptant les électrons et contribue par conséquent à la formation de CTC.

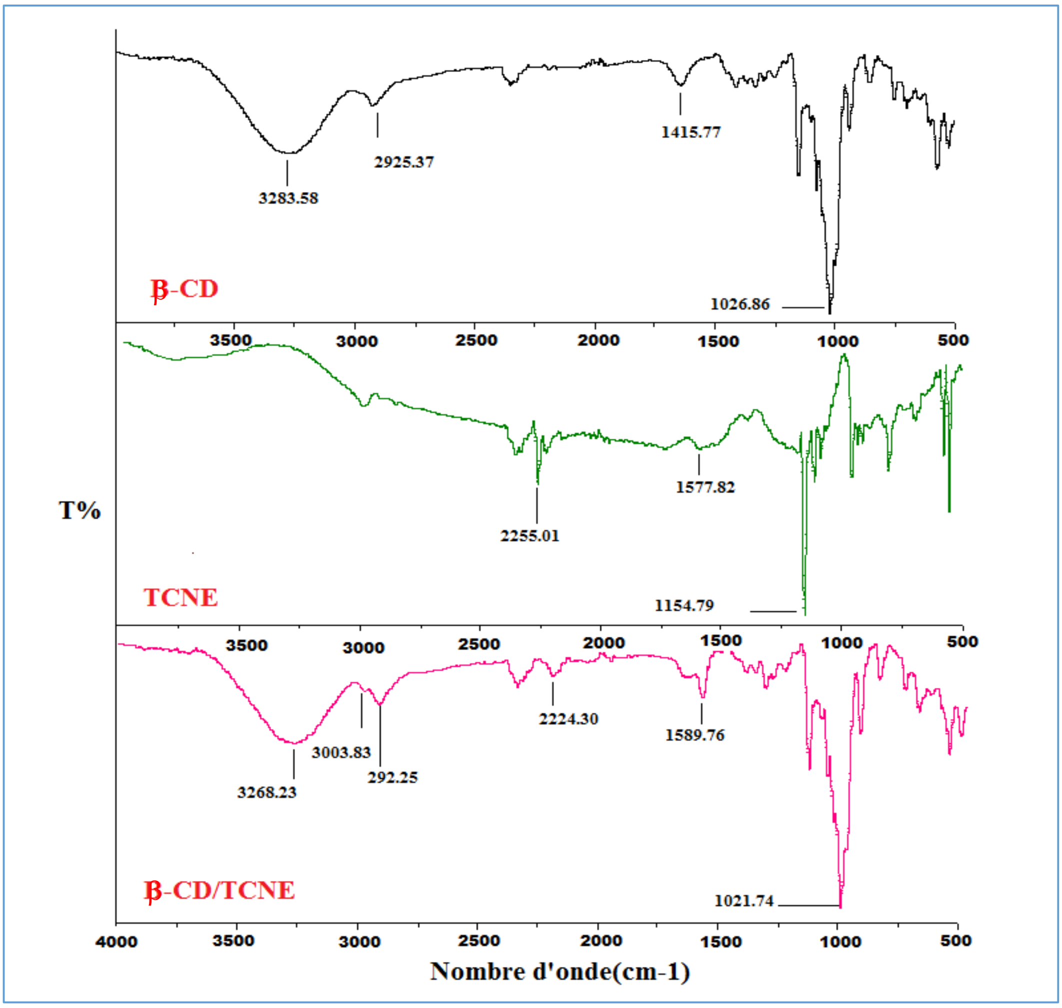


Figure IV.3 IR-FT du donneur libre (β-CD), TCNE libre, et le complexe de transfert de charge correspondant [(β-CD) (TCNE)].

IV.4.2 RMN du ^{1}H

L'étude spectroscopique RMN^{1}H est l'outil le plus important pour établir les complexes d'inclusion **[3]** et complexes de transfert de charge. Les complexes d'inclusion avec β-CD ont été largement étudiés et parmi de nombreuses méthodes spectroscopiques, celle de la RMN a été souvent utilisée **[4-8]**.

Dans la structure de CD, on sait que les hydrogènes H-3 et H-5 sont situés à l'intérieur de la cavité conique, en particulier, les protons H-3 sont placés près du bord de l'enrouleur tandis que les protons H-5 sont placés près du bord le plus étroit et les autres protons H-1, H-2 et H-4 sont situés à l'extérieur des cyclodextrines **[9]**. Si une molécule invitée est incorporée dans la cavité β-CD (H-3 et H-5), les constantes d'écran des protons β-CD à l'intérieur de la cavité devraient être sensibles au changement d'environnement, mais celle des protons

extérieurs (H -1, H-2, H-4 et H-6) ne devraient pas. Cela devrait entraîner des changements de déplacement chimique des protons à l'intérieur.

Le tableau VI.3 montre les déplacements chimiques observés pour H-1, H-2, H-3, H-4, H-5 et H-6 pour la β-cyclodextrine pure **[10]** et ses complexes de transfert de charge avec DDQ et TCNE.

Tableau IV.3 Les déplacements chimiques (δ ppm) des protons CH de la β-cyclodextrine avant et après la complexation avec DDQ et TCNE en solution D_2O.

Compound	**H-1**	**H-2**	**H-3**	**H-4**	**H-5**	**H-6**	**H', H"**
β-CD	5.047	3.606	3.801	3.459	3.781	3.624	/
β-CD /DDQ	5.042	3.556	3.932	3.325	3.817	3.839	3.323 5.364
Δδ	-0.005	-0.050	+0.131	-0.134	+0.036	+0.215	/
β-CD /TCNE	5.043	3.591	3.944	3.327	3.823	3.851	3.323
Δδ	-0.004	-0.015	+0.143	-0.132	+0.042	+0.227	/

Les changements de déplacement chimique les plus importants ont été observés pour H-3 (0,131 ppm) suivi de H-5 (0,036 ppm) dans le DDQ et pour H-3 (0,143 ppm) suivi de H-5 (0,042 ppm) dans le TCNE. On observe que les valeurs de déplacement chimique pour les protons de la β-cyclodextrine (H-3 et H-5) après formation de CT accru, ce phénomène prouve que la formation d'inclusion et le complexe de transfert de charge.

IV.4.2.1 Complexe [(β-CD) (DDQ)]

Le spectre et les déplacements chimiques en RMN du ^{1}H pour le complexe de transfert de charge formé entre le β-CD et le DDQ sont représentés sur la figure IV.4. Le spectre ^{1}H-RMN du complexe [(β-CD)(DDQ)] montre un nouveau pic observé à 3.323 ppm attribué au proton (^{+}NH). La migration de l'ion H^+ du groupe (–OH) dans le β-CD à l'un des deux groupes cyano dans l'accepteur DDQ a entraîné la formation d'un ion positif ($–C{\equiv}N^{+}H$), qui est associé à l'anion O^-.

Ces résultats confirment que le (–OH) de β-CD et (–C≡N) de DDQ sont principalement impliqués dans la formation du complexe de transfert de charge entre β-CD et DDQ. Dans le même temps, on observe un nouveau signal à 5,364 ppm qui disparaît par deutération et son intégration avec le proton hydroxyle OH équivaut à un proton. Ceci est attribué à ($C = O^{+}…H$) à la suite d'un transfert partiel de protons du groupe (–OH) du β-CD vers l'un des deux groupes carbonyle de l'accepteur DDQ.

À partir des résultats obtenus, un mécanisme a été proposé pour la réaction du β-CD avec la DDQ, et celui-ci est montré dans la figure IV.5.

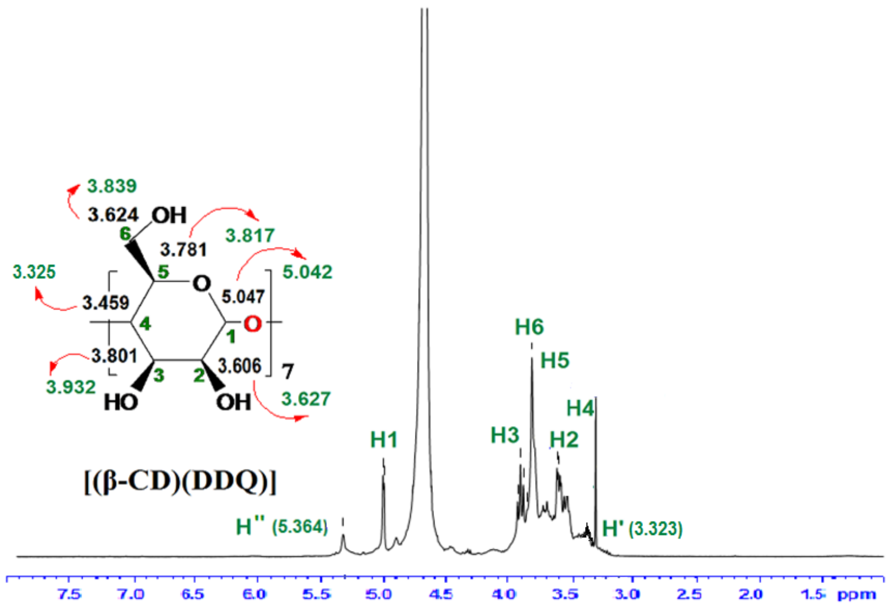


Figure IV.4 Spectre et déplacements chimiques en RMN du ^{1}H pour le complexe [(β-CD)(DDQ)].

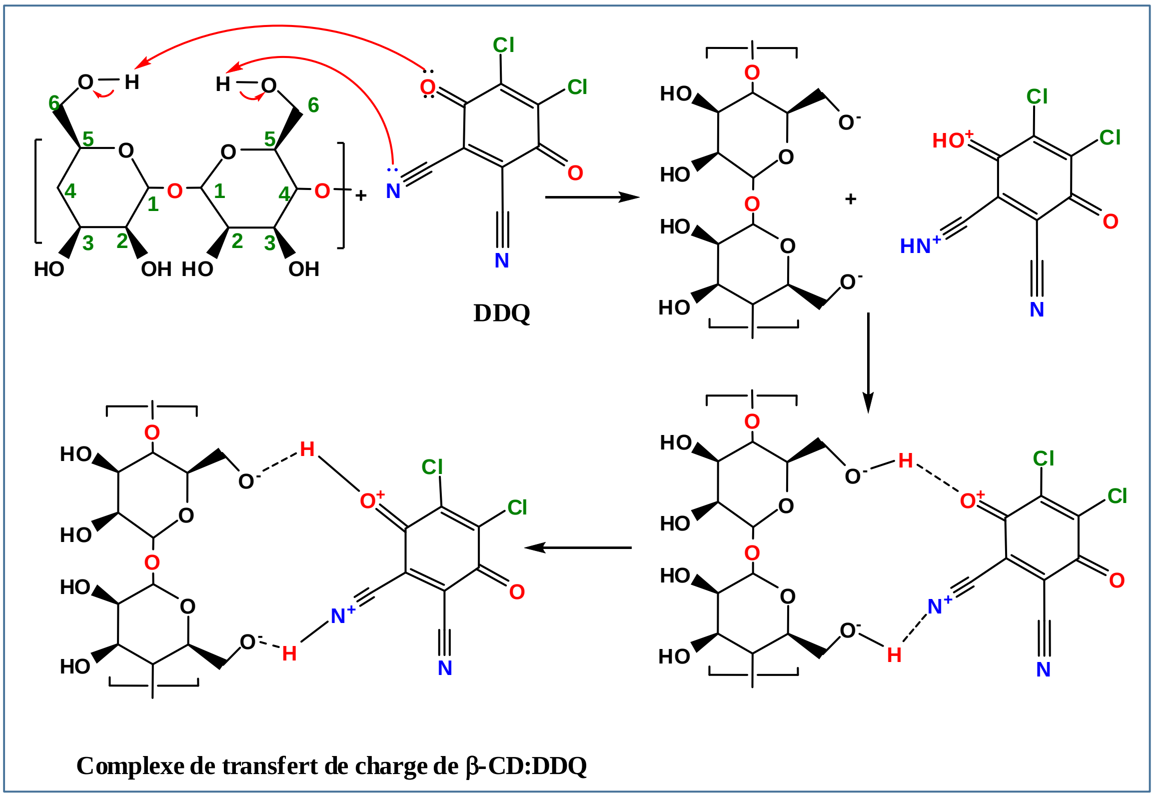


Figure IV.5 Mécanisme proposé pour la réaction du β-CD avec la DDQ.

IV.4.2.2 Complexe [(β-CD)(TCNE)]

Le spectre et les déplacements chimiques en RMN du ^{1}H pour le complexe de transfert de charge formé entre le β-CD et le TCNE sont représentés sur la figure IV.6. Il est bien évident

dans le complexe [(β-CD)(TCNE)] que le nouveau pic observé à 3,323 ppm dans le spectre de ce complexe est attribué au proton de ($^{+}$NH). Ce résultat est également confirmé par la formation du complexe CT entre β-CD et TCNE comme il est présenté sur la figure IV.7 (mécanisme proposé).

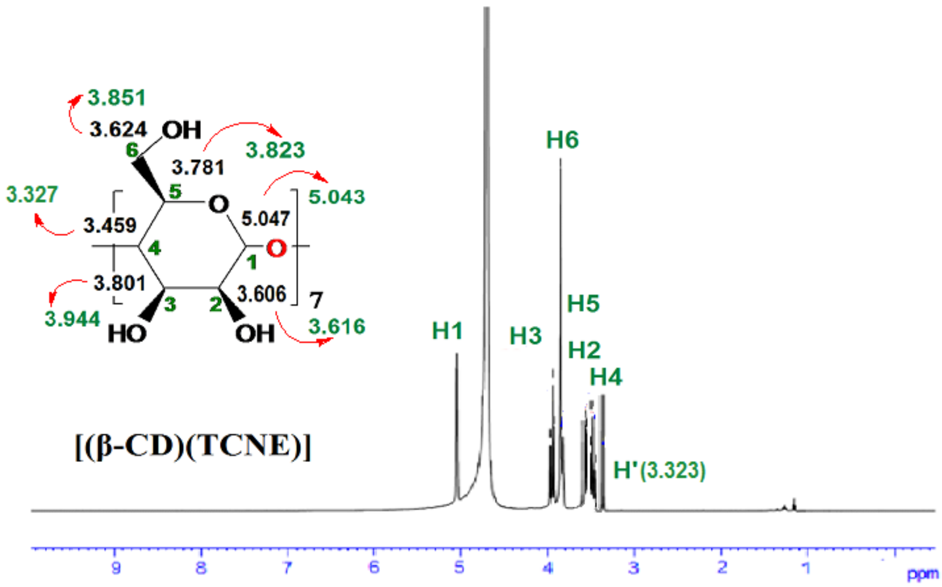


Figure IV.6 Spectre et déplacements chimiques en RMN du ^{1}H pour le complexe [(β-CD) (TCNE)].

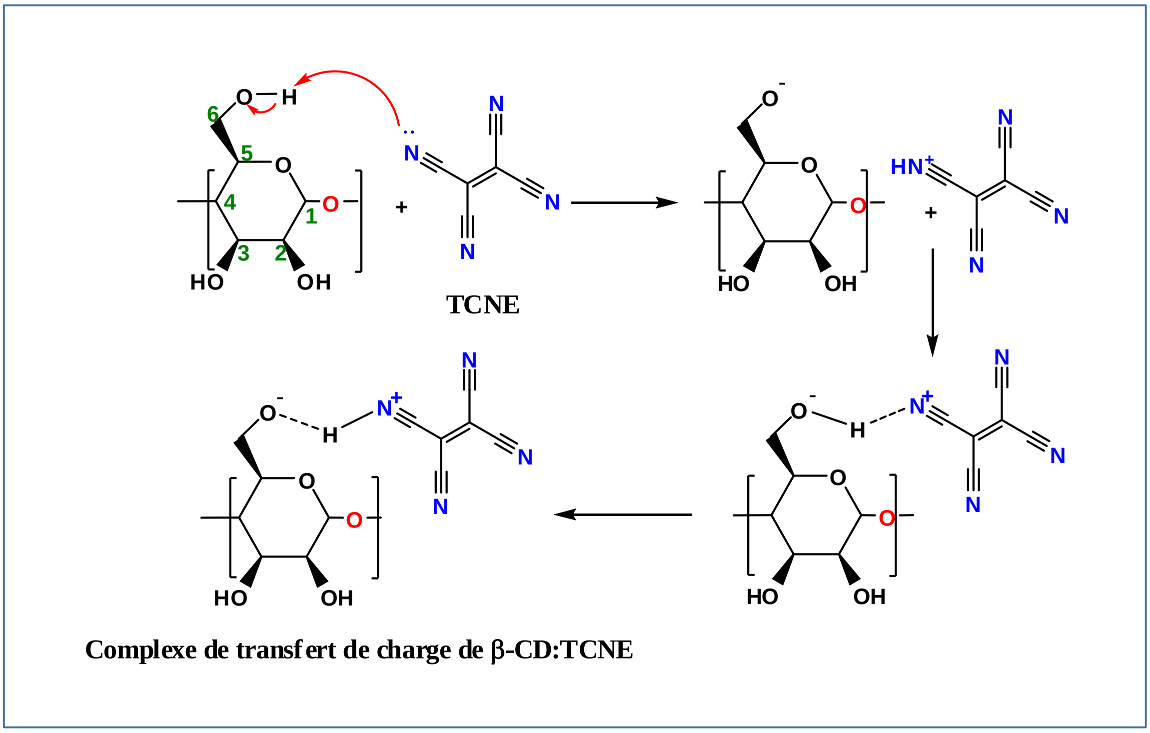


Figure IV.7 Mécanisme proposé pour la réaction du β-CD avec la TCNE.

Références bibliographiques

[1] G. G. Mohamed, S. M. Khalil, M. A. Zayed, et al., 2,6-Dichloroquinone chlorimide and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane reagents for the spectrophotometric determination of salbutamol in pure and dosage forms, J. Pharm. Biomed. Anal. 28, **2002**, 1127–1133.

[2] A. S. Amin, M. E. Moustafa, Y. M. Issa, Spectrophotometric microdetermination of ampicillin and amoxicillin with picric and picramic acids, Microchem. J. 50, **1994**, 6–13.

[3] A. Semnani, H. Pouretedal, Bull.Chem. Soc. Ethiop. 20, **2006**, 183–192.

[4] E. Gebert, A. H. Reis, J. S. Miller, H. Rommelman, A.J. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 104, **1982**, 4403–4410.

[5] M. S. Subhani, N. K. Bhatti, M. Mohammad, A.Y. Khan, Turk. J. Chem. 24, **2000**, 223–230.

[6] H.H. Eldaroti, S. A. Gadir, M. S. Refat, A. M. Adam, Int. J. Electrochem. Sci. 8, **2013**, 5774–5800.

[7] S. L. Chaplot, A. Miaejewski, G. S. Pawley, Raman scattering study of monoclinic and cubic tetracyanoethylene under high pressures, J Mol Phys 56, **1985**, 115.

[8] A. Mostafa et al. / Journal of Molecular Structure. UV–Vis, IR spectra and thermal studies of charge transfer complexes formed in the reactioon of 4- benzyylpiperidine with sigma and π electron acceptors). 1054–1055, **2013**, 199–208.

[9] B. Wang, J. He, V. Bianchi, S. A. Shamsi, Combined use of chiral ionic liquid and cyclodextrin for MEKC: Part I. Simultaneous enantioseparation of anionic profens, Electrophoresis 30, **2009**, 2812–2819.

[10] Y. Wan, X. Wang and N. Liu. *J. Phys. Org. Chem*. 28, **2015**, 25–30.

CHAPITRE V

Résultats théoriques

V.1 Introduction

L'étude théorique des complexes moléculaires joue un rôle important dans la description de la stéréochimie de ces composés. Les résultats théoriques sont en fait considérés comme un complément des résultats expérimentaux. Les calculs de la modélisation moléculaire, permettent de déterminer à la fois la géométrie optimale et les paramètres essentiels comme les longueurs de liaisons, les angles de valence, les angles de torsion, les charges Mulliken et les coordonnées des atomes. La modélisation moléculaire permet aussi de calculer l'énergie stérique: paramètre caractéristique de la stabilité des complexes et évaluer ses propriétés physicochimiques de ces complexes.

Dans ce chapitre nous allons discuter l'étude de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour les deux complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)], en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec l'ensemble de base 6-31G (d,p). Après cela, les énergies des orbitales moléculaires de frontières ont été estimés. L'analyse des bandes orbitales naturelles (NBO) et la théorie quantique de l'atome dans une molécule (QTAIM) ont été appliquées comme des approches puissantes pour l'évaluation des interactions intermoléculaires entre les molécules DDQ, TCNE et β-CD.

V.2 Méthodologie de calcul

La méthodologie que nous adapterons, consistera à appliquer les méthodes de la chimie quantique aux complexes moléculaires, dans le but' d'en déduire avec une très grande précision les différentes propriétés chimiques et physiques.

Dans notre travail, tous les calculs sont effectués à l'aide du programme Gaussian 09 **[1]** et Gauss-View **[2]**. Pour aborder l'étude théorique des complexes de transfert de charge de stœchiométrie 1:1, nous avons commencé nos calculs par une minimisation de l'énergie, en utilisant la méthode semi empirique PM6, ensuite, afin d'affiner les résultats, nous avons réalisé d'autres optimisations énergétiques par l'utilisation de la méthode DFT/B3LYP. Les calculs QTAIM ont été effectués sue ces structures optimisés à l'aide du logiciel AIM2000 **[3]** et du logiciel AIMALL **[4]**. Cependant, l'analyse de la NBO a été réalisée au moyen du programme NBO 3.1 qui est implémenté dans le logiciel Gaussian 09 **[1]**.

La figure V.1 illustre les structures des molécules libres optimisées par la méthode B3LYP/6-31G (d,p) avec numérotation des atomes.

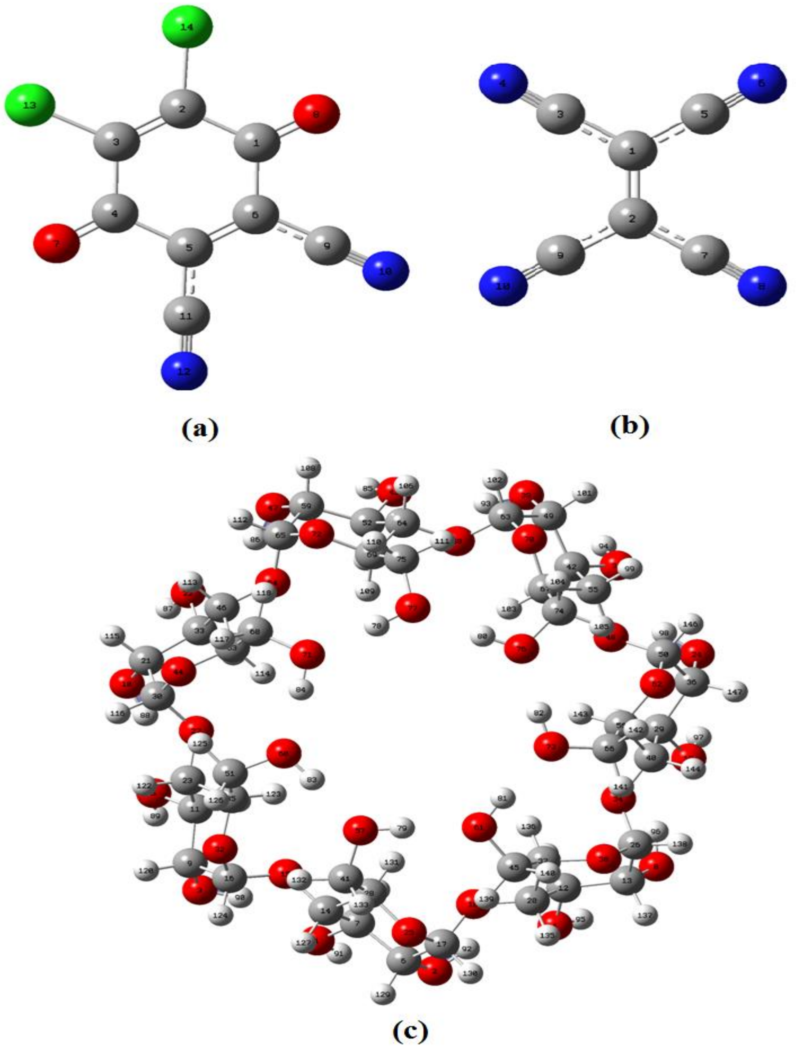


Figure V.1 Structures moléculaires du donneur (c): β-CD et accepteurs (a): DDQ et (b): TCNE optimisés (dans le vide) par la méthode B3LYP/6-31G (d,p).

L'énergie de stabilisation (ΔE_{stb}) et l'énergie d'interaction (ΔE_{int}) lors de la complexation entre le donneur (β-CD) et les accepteurs (DDQ et TCNE) peuvent être calculées pour les structures d'énergie minimale selon les équations suivantes :

$$\Delta E_{stb}= E_{complex}-(E_{D_opt}+E_{A_opt}) \quad (V.1)$$

$$\Delta E_{int} = E_{complex}-(E_{D_sp}+ E_{A_sp}) \quad (V.2)$$

E_D et E_A représente l'énergie du donneur et celle de l'accepteur respectivement optimisé à l'état libre.

Les résultats correspondants sont indiqués dans le tableau V.1. Les énergies de complexation ont été trouvées égales à -2963679,103 Kcal/mol pour le complexe [(β-CD)(TCNE)] et à -3614768,103 Kcal/mol pour [(β-CD)(DDQ)].

Tableau V.1 Valeurs d'énergie d'interaction (ΔE) des complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)] calculées par la méthode B3LYP/6-31G (d,p).

Energies (kcal/mol)	[(β-CD)(DDQ)]	[(β-CD)(TCNE)]
ΔE_{stb} (kcal/mol)	3.800	4.000
ΔE_{int} (kcal/mol)	3.600	3.800

D'après les résultats du tableau V.1, nous avons constaté que les valeurs de l'énergie d'interaction (ΔE) du complexe [(β-CD) (TCNE)] sont plus élevées que le complexe [(β-CD) (DDQ)].

V.3 Etude des complexes de Transfert de charge: CTC1: [(β-CD) (DDQ)] et CTC2: [(β-CD) (TCNE)]

V.3.1 Géométrie et optimisation

En plus de l'énergie stérique, les nombreux résultats de calculs d'optimisation nous ont fournis les charges Mulliken et les distances interatomiques (élongation de liaison). Donc nous avons effectué une comparaison des paramètres structuraux (les longueurs de liaison et les angles) des molécules libres (donneur: β-CD et accepteurs: DDQ et TCNE) et leurs complexes optimisés par la méthode B3LYP/6-31G (d,p).(Voir tableaux V.2 et V.3).

À partir de la figure V.1, l'interaction entre les deux réactifs (donneur et accepteur) s'est manifestée par plusieurs variations dans les longueurs de liaison, les angles de liaison et angles dièdres dans les deux molécules. En configuration tête-à-tête, il était évident que les modifications structurelles ont été réparties sur un grand nombre de liaisons dans les deux molécules.

Dans la molécule DDQ, les longueurs des liaisons relativement sensibles C148=O155, C149–Cl161, C151=O154 et C150–Cl160 ont été embardés de -0,0004 à -0,0054 A°. Pour C153–C156, C148–C149, C150–C151, C148–C153 et C151–C152 les changements situés dans la gamme 0,0014 à 0,0063 ont été également remarqués.

Dans la molécule TCNE, les longueurs des liaisons C152≡N153, C148–C150 C154≡N155, C149–C156, C156≡N157, C149–C154, C148–C152 et C148=C149 ont été embardés de 0,0011 à 0,0041 A°. Dans le plan opposé, plusieurs modifications dans presque toutes les liaisons constitutives ont été subies dans la molécule β-CD. Dans [(β-CD) (DDQ)], les principaux écarts de longueur de liaison ont été observés en O57–H79 et O71–H84 avec des écarts de 0,0144 et 0,0156 Å, respectivement. Les déviations des liaisons adjacentes O73–H82, O57–H79 et O76–H80 étaient de 0,0146 Å, 0,0149 Å et 0,0154 Å, en [(β-CD) (TCNE)].

Pour les angles et en CTC1, les déviations les plus importants de 3,5256 A° et -93,475 A° ont été constatés respectivement pour C153–C156≡N157 et C148–C153=C152. De même, dans CTC2, les déviations des angles de liaison C149–C156≡N157, C156–C149=C148 et C148–C150≡N151 étaient de 1,0864, 1,3461 et 3,5506 A°, respectivement. Il a également été noté que les angles dièdres ont subi de grands changements.

Par exemple, dans CTC1, les écarts pour C148–C153–C156≡N157 et C148–C153=C152–C158 étaient très remarquable et égale 128.877 et 354.886 A°. Pour le CTC2, les angles dièdres de C149=C148–C152≡N153, C149=C148–C150≡N151 et C154–C149=C148–C150 sont -15,756, 324,377 et 357,359 A° respectivement.

Tableau V.2 Paramètres géométriques (longueurs de liaisons, angles valentiels et angles dièdres) pour les molécules libres: accepteur (DDQ), donneur (β-CD) et leurs complexes (optimisé dans le vide) calculés avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p).

β -CD	**DDQ**	**CTC1**	**Δδ**
Longueurs de liaison (A°)			
O71–H84 (0.9831)		0.9675	0.0156
O60–H83 (0.9833)		0.9766	0.0067
O61–H81 (0.9829)		0.9676	0.0153
O57–H79 (0.9832)		0.9688	0.0144
O73–H82 (0.9830)		0.9674	0.0156
O76–H80 (0.9831)		0.9838	-0.0007
O77–H78 (0.9831)		0.9814	0.0017
C35–H123 (1.0956)		1.0971	-0.0015
C42–H100 (1.1007)		1.1004	0.0003
C53–H114 (1.0956)		1.0952	0.0004
C12–H134 (1.1006)		1.0988	0.0018
	Longueurs de liaison (A°)		
	C148–C149 (1.4956)	1.4939	0.0017
	C148–C153 (1.5034)	1.4981	0.0053
	C153–C156 (1.4268)	1.4254	0.0014
	C148=O155 (1.2136)	1.2140	-0.0004
	C156≡N157 (1.1625)	1.1624	0.0001
	C149–Cl161 (1.7184)	1.7197	-0.0013
	C150–C151 (1.4956)	1.4913	0.0043
	C151–C152 (1.5034)	1.4971	0.0063
	C152–C158 (1.4268)	1.4267	0.0001
	C158≡N159 (1.1625)	1.1622	0.0003
	C150–Cl160 (1.7184)	1.7250	-0.0066
	C151=O154 (1.2136)	1.2190	-0.0054
	Angles valentiels (°)		
	C153–C156≡N157 (178.7427)	175.2171	3.5256
	O155=C148–C153 (120.2425)	120.7284	-0.4859
	Cl161–C149=C150 (123.0121)	122.9483	0.0638
	C148–C153=C152 (27.7541)	121.2300	-93.475
	Angles dièdres (°)		
	C148–C153–C156≡N157 (177.9728)	49.0958	128.877

	O155=C148–C153=C152 (178.7619)	178.9474	-0.1855
	Cl161–C149–C148–C153 (-178.8004)	-179.4562	0.6558
	C148–C153=C152–C158 (180.0000)	-174.8860	354.886

Tableau V.3 Paramètres géométriques (longueurs de liaisons, angles valentiels et angles dièdres) pour les molécules libres: accepteur (TCNE), donneur (β-CD) et leurs complexes (optimisé dans le vide) calculés avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p).

β -CD	**TCNE**	**CTC2**	**Δδ**
Longueurs de liaison (A°)			
O71–H84 (0.9831)		0.9822	0.0011
O60–H83 (0.9833)		0.9798	0.0035
O61–H81 (0.9829)		0.9797	0.0032
O57–H79 (0.9832)		0.9683	0.0149
O73–H82 (0.9830)		0.9684	0.0146
O76–H80 (0.9831)		0.9677	0.0154
O77–H78 (0.9831)		0.9792	0.0039
C35–H123 (1.0956)		1.0929	0.0027
C42–H100 (1.1007)		1.0968	0.0039
C28–H131 (1.0956)		1.0948	0.0008
	Longueurs de liaison (A°)		
	C150≡N151 (1.1627)	1.1624	0.0003
	C148=C149 (1.3723)	1.3682	0.0041
	C152≡N153 (1.1627)	1.1616	0.0011
	C148–C150 (1.4296)	1.4282	0.0014
	C154≡N155 (1.1627)	1.1609	0.0018
	C148–C152 (1.4296)	1.4265	0.0031
	C156≡N157 (1.1627)	1.1607	0.0020
	C149–C154 (1.4296)	1.4270	0.0026
	C149–C156 (1.4296)	1.4277	0.0019
	Angles valentiels (°)		
	C149–C156≡N157 (178.9316)	177.8452	1.0864
	C156–C149–C154 (116.9834)	118.5475	-1.5641
	C156–C149=C148 (121.5198)	120.1737	1.3461
	C148–C150≡N151 (178.9172)	178.9172	3.5506
	Angles dièdres (°)		
	C149=C148–C152≡N153 (-179.8478)	-164.0913	-15.756
	C149=C148–C150≡N151 (-179.8211)	144.5562	324.377
	C154–C149=C148–C150 (179.9921)	-177.3670	357.359

Pour compléter cette prédiction structurelle, l'analyse de population Mulliken a été exploitée pour calculer la charge atomique afin de savoir quels atomes dans les réactifs ont été affectés sur le complexe de formation et dans quelle direction le processus de transfert de charge se produira. Dans les phénomènes complexes de transfert de charge, l'estimation des charges atomiques de Mulliken joue un rôle très impératif dans l'application des calculs de mécanique quantique aux systèmes moléculaires **[5,6]**. Ces charges atomiques de Mulliken sont présentées dans le tableau V.4. Comme le montre la Figure V.1, C1 et C2 (nommés respectivement C148

et C149 dans les complexes CT) dans le TCNE libre contiennent deux valeurs positives avec une base de 6-31G (d,p). La valeur correspondante est +0,19728 e.

Tableau V.4 Distribution des charges atomiques de Mulliken de certains centres dans les complexes CTC1: [(β-CD)(DDQ)] et CTC2: [(β-CD)(TCNE)].

Atom	In CTC1	In CTC2	Atom	In CTC1	In CTC2
β-CD					
O1: -0.57002	-0.58838	-0.58276	**C53:** 0.14756	0.15264	0.14700
O2: -0.58355	-0.60864	-0.61586	**O57:** -0.59970	-0.57474	-0.59545
O3: -0.58328	-0.61274	-0.59593	**O60:** -0.59985	-0.60693	0.62577
O4: -0.56997	-0.59049	-0.59464	**O61:** -0.59925	-0.55547	0.61009
O5: -0.56982	-0.59949	-0.57994	**O71:** -0.59958	-0.57765	-0.62370
C6: 0.15590	0.16762	0.16178	**O76:** -0.59950	-0.62135	-0.57499
C7: 0.15566	0.16080	0.15438	**O77:** -0.59979	-0.61086	-0.62550
O8: -0.58320	-0.62704	-0.60628	**H79:** 0.35807	0.34348	0.35030
C9: 0.15594	0.15859	0.16130	**H80:** 0.35795	0.36385	0.33387
O10: 0.58320	-0.61864	-0.59439	**H81:** 0.35737	0.31589	0.36118
C11: 0.15523	0.17049	0.15769	**H82:** 0.35772	0.34862	0.33696
C12: 0.15519	0.16197	0.17148	**H83:** 0.35809	0.36235	0.36999
O18: -0.52484	-0.53521	-0.54180	**H84:** 0.35773	0.33660	0.37087
O19: -0.56996	-0.59817	-0.58914	**H100:** 0.10004	0.11410	0.14451
C20: 0.15330	0.15148	0.15624	**H114:** 0.12458	0.15728	0.13612
C28: 0.14764	0.15003	0.15999	**H120:** 0.10807	0.11225	0.11092
C29: 0.15532	0.16076	0.15535	**H121:** 0.09995	0.11189	0.11604
C30: 0.36030	0.37344	0.36083	**H122:** 0.10027	0.10668	0.10221
C35: 0.14717	0.12530	0.12481	**H123:** 0.12433	0.10666	0.16831
C40: 0.15294	0.16101	0.13489	**H130:** 0.10695	0.11199	0.10763
C41: 0.02404	0.03147	0.01987	**H131:** 0.12420	0.14735	0.13715
C42: 0.15495	0.16298	0.15327	**H132:** 0.12791	0.12241	0.14286
C50: 0.36019	0.36759	0.35333	**H133:** 0.11266	0.13150	0.12333
C51: 0.02404	0.05274	0.01920	**H134:** 0.10010	0.11749	0.11061
DDQ					
C148: 0.46637	0.47337		**O155:** -0.38247	-0.44853	
C149: -0.15244	-0.12062		**C156:** 0.29467	0.32784	
C150: -0.15237	0.12507		**N157:** -0.42986	-0.50695	
C151: 0.46629	0.51369		**C158:** 0.29466	0.29997	
C152: 0.08457	0.20164		**N159:** -0.42990	-0.45136	
C153: 0.08450	0.11236		**Cl160:** 0.11920	0.09431	
O154: -0.38243	-0.48374		**Cl161:** 0.11918	0.08147	
TCNE					
C148: 0.19728		0.24401	**N153:** -0.41851		-0.47098
C149: 0.19728		0.25476	**C154:** 0.31987		0.39097
C150: 0.31987		0.36363	**N155:** -0.41851		-0.51204
N151: -0.41851		-0.47808	**C156:** 0.31987		0.41144
C152: 0.31987		0.35004	**N157:** -0.41851		-0.55140

La figure V.2 illustre les liaisons hydrogène intermoléculaires des complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)].

Comme le montre la figure V.2, deux liaisons hydrogène sont observées dans lastructure optimisée de complexe [(β-CD)(TCNE)], ceci indique la présence de transfert de charge entre

le donneur β-CD et l’accepteur TCNE.

La première liaison hydrogène est formée par l'interaction de l’atome N155 du TCNE et l’atome H79 du donneur β-CD avec une distance de 1.79 Å.

La deuxième liaison hydrogène est située entre N157 (C≡N) et H80 avec une distance de 2.06 Å en utilisant la base 6-31G (d,p).

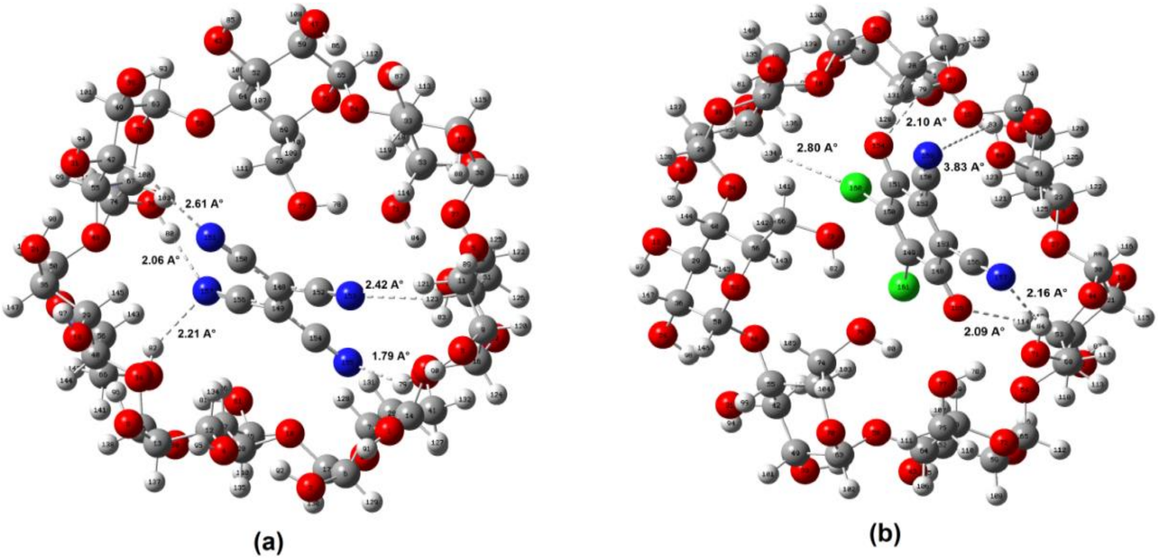


Figure V.2 Liaisons hydrogène intermoléculaires dans les complexes (a): [(β-CD)(TCNE)] et (b): [(β-CD)(DDQ)].

Il a été constaté que les charges négatives du N155 et N157 dans l'accepteur (TCNE) diminuent de manière significative lors de la complexation avec la molécule donneuse. Ceci est associé à une diminution de la charge positive de H79 à partir de +0,35841 e jusqu'à +0,35030 e et à une diminution de la charge positive de H80 à partir de +0,35827 e jusqu'à +0,33387 e dans une base de 6-31G (d,p). D'autre part, la distance de liaison C148….C149 du TCNE a été diminué de 1,3723 A° à 1,3682 A° à une base de 6-31G (d,p) définie à l'état libre et à l'état complexé (tableau V.3). De même, les charges positives de C148 et C149 de TCNE dans le complexe [(β-CD)(TCNE)] passent de 0,19728 e à 0,24401 e et 0,25476 e, suggérant qu'une quantité appréciable de charge électronique a été transférée du ligand au accepteur TCNE.

La longueur des liaisons intramoléculaires C154….N155 et C156….N157 est également diminuée de 1,1627 A° (dans le TCNE libre) à 1,1609 A° et 1,1607 A° respectivement pour une base de 6-31G (d,p), ceci est due à l'effet de la liaison hydrogène. D'autres interactions ont été établies entre N151….H100, N153….H123 et N157….H82 avec des distances interatomiques : 2,61 A°, 2,42 A° et 2,21 A° respectivement.

Dans le cas du complexe [(β-CD) (DDQ)] formé dans le vide (figure V.2), trois liaisons hydrogène ont été établies : d'abord la liaison hydrogène pouvant se former entre N157 (C≡N) et H84 de β-CD avec la distance interatomique de 2,16 A°.
La deuxième liaison hydrogène est O154….H79 de distance 2,10 A° et la troisième liaison hydrogène est formée entre O155 (C=O) et H131 de la β-CD avec une distance de 2.09 A°.

D'autres interactions sont également trouvées entre Cl160….H134 et N159….H83 où les distances de liaison sont respectivement de 2,80 A° et 3,83 A°.

Il a été constaté que les charges négatives du O154 et O155 dans l'accepteur (DDQ) diminuent de manière significative lors de la complexation avec la molécule donneuse. Ceci est associé à une diminution de la charge positive de H79 à partir de +0,35841 e jusqu'à +0,34348 e et à une augmentation de la charge positive de H131 à partir de +0,12429 e jusqu'à +0,14735 e dans une base de 6-31G (d,p).

A noter également que les longueurs de liaison de O57….H79, O73….H82 et O76….H80 sont significativement modifiées après complexation (Tableaux V.2 et V.3) où les distances de liaison sont changées à partir de 0,9832 A°, 0,9830 A° et 0,9831 A° vers 0,9683 A°, 0,9684 A° et 0,9677 A° dans [(β-CD)(TCNE)] et vers 0,9688 A°, 0,9674 A° et 0,9838 A° dans [(β-CD)(DDQ)] respectivement.

Un autre point important est que les charges de Mulliken correspondant aux deux atomes de chlore dans la molécule accepteur DDQ sont entièrement modifiées, passant d'une valeur identique de 0,11920 e et 0,11918 e à 0,09431e et 0,081476 e respectivement pour Cl160 et Cl161.

Des résultats similaires ont été trouvés dans l'analyse des longueurs de liaisons avant et après complexation du TCNE et du DDQ avec la molécule biologique β-CD (voir tableaux V.2 et V.3). Une diminution de la longueur de la liaison O57….H79 de 0,9683 A° et 0,9688 A°, respectivement dans les complexes [(β-CD)(TCNE)] et [(β-CD)(DDQ)], et les charges atomiques de ces atomes (O57 et H79) ont été observés comme étant diminués lors de la complexation. On peut noter qu'il existe une forte interaction de liaison hydrogène entre N155….H79 et O154….H79. Dans les complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)], les deux azotes (N157 de DDQ et N157 de TCNE) ont montré une augmentation des charges atomiques de Mulliken (-0,50695 e et -0,55140 e).

D'autre part, les charges des atomes H80 et H84 de β-CD étaient de 0,36385 e et 0,33660 e dans CTC1, mais dans CTC2, elles étaient respectivement de 0,33387 e et 0,37087 e. Ces découvertes confirment clairement le CT entre les deux molécules accepteur-donneur.

V.3.2 Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO)

Afin de comprendre la stabilité globale et la réactivité chimique des deux complexes, nous avons étudié les orbitales moléculaires frontières. Les indices globaux de réactivité tels que le potentiel électronique (μ), la dureté (η), adoucisseur chimique (S) et l'indice d'éléctrophilicité global (ω) ont été calculés en utilisant les équations suivantes :

$$\mu = (E_{HOMO}+E_{LUMO})/2 \quad (V.3)$$

$$\eta = (E_{LUMO}-E_{HOMO})/2 \quad (V.4)$$

$$S = 1/\eta \quad (V.5)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (V.6)$$

L'écart d'énergie (HOMO-LUMO) est un indice de stabilité importante pouvant caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule **[7]**.

Quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile (stable), ce qui rend la molécule dure et moins réactif. D'autre part, un gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle, ceci est gouverné par le principe de HSAB (Hard Soft Acide and Bas) **[8]**.

Les résultats des paramètres d'énergies HOMO, LUMO et de réactivité μ, η et ω des complexes de transfert de charge sont résumés dans le tableau V.5.

Tableau V.5 (LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1) énergies, potentiel électronique (μ) (eV), dureté (η) (eV), adoucisseur chimique (S) (eV) et l'indice d'électrophilicité global (ω) (eV) du complexes de transfert de charge calculés par la méthode B3LYP/6-31G (d,p).

Paramètres	**[(β-CD)(DDQ)]**	**[(β-CD)(TCNE)]**
E_{LUMO+1} (eV)	-2.367	-1.717
E_{LUMO} (eV)	-4.357	-4.628
E_{HOMO} (eV)	-7.051	-6.922
E_{HOMO-1} (eV)	-7.140	-6.998
$E_{HOMO}-E_{LUMO}$ (eV)	-2.694	-2.294
μ (eV)	-5.704	-5.775
η (eV)	1.347	1.147
S (eV)	0.742	0.871
ω (eV)	12.077	14.538

Les diagrammes orbitalaires moléculaires obtenus par la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d,p) pour les différents composés sont comparés sur les deux

figures : figure V.3 pour le complexe [(β-CD)(DDQ)] et la figure V.4 pour le complexe [(β-CD)(TCNE)].

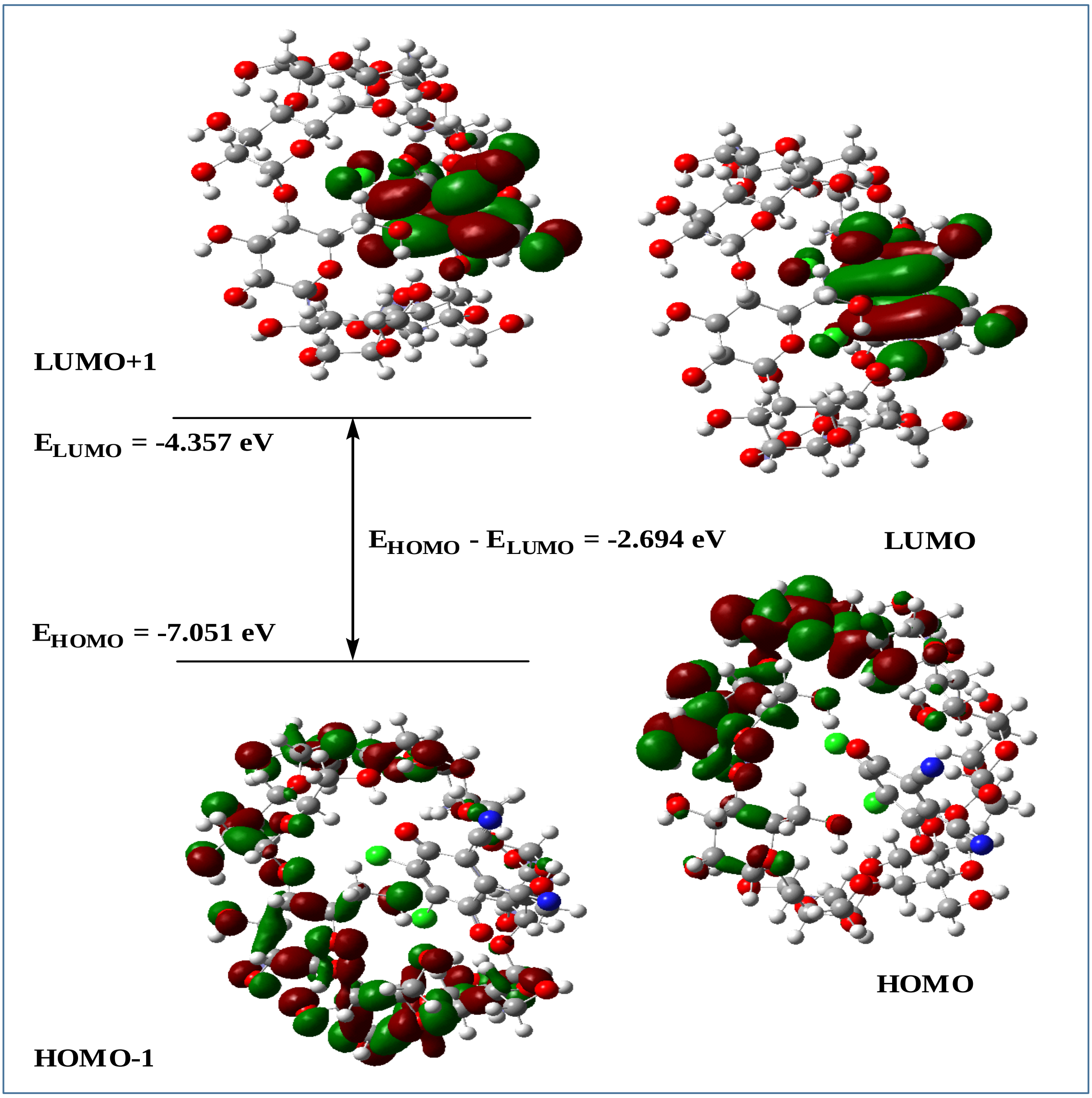


Figure V.3 Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe [(β-CD)(DDQ)] des Principales excitations avec leurs énergies

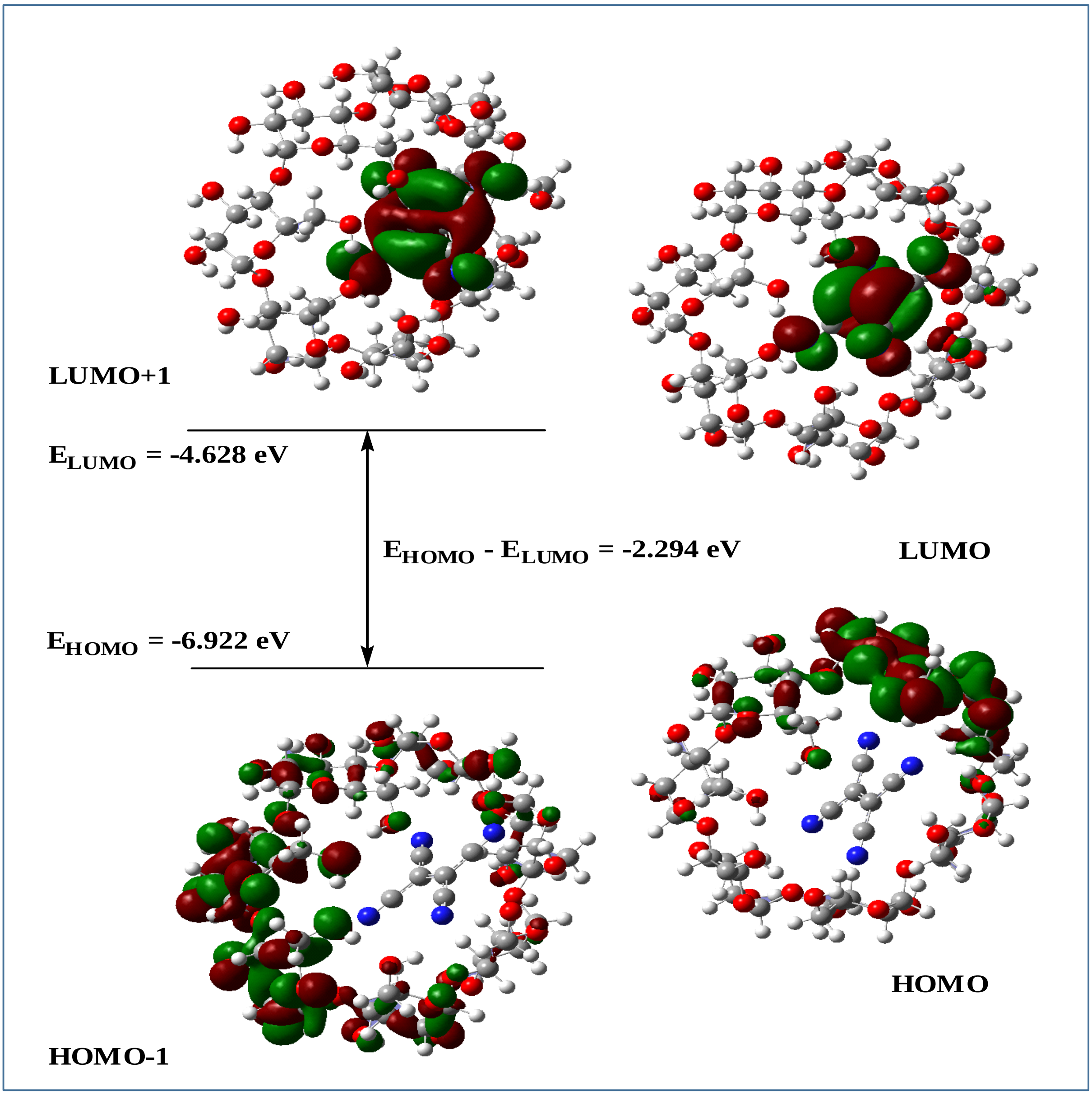


Figure V.4 Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe [(β-CD)(TCNE)] des Principales excitations avec leurs énergies

Les figures V.3 et V.4 récapitulent l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO-1) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO+1).

D'après les valeurs énergétiques des orbitales HOMO-1 et LUMO+1, on remarque que le complexe [(β-CD)(TCNE)] donne la plus grande valeur d'énergie qui est égale -5.281 eV. En revanche le complexe [(β-CD)(DDQ)] donne la plus petite valeur de E qui est égale à: -4.773 eV.

En plus, l'écart énergétique HOMO-LUMO des deux complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)] sont respectivement de -2,694 eV et -2,294 eV. Nous pouvons conclure, à partir

des résultats rapportés dans le tableau V.5, que le complexe [(β-CD) (DDQ)] avait le plus faible écart d'énergie (HOMO-LUMO), ce qui indique que le complexe [(β-CD)(DDQ)] est le plus stable et sa densité électronique a changé plus facilement que le complexe [(β-CD)(TCNE)].

Toutes les valeurs de potentiel (μ) des différents complexes de transfert de charge est négatif sous vide, indiquant que le processus d'encapsulation est spontané. Cependant, la stabilité d'une molécule est liée à sa dureté chimique (η), dans notre système elle est d'environ 1.347 eV et 1.147 eV pour [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)] respectivement, ce qui signifie que le complexe [(β-CD)(TCNE)] est moins stable (donc plus actif) que le complexe [(β-CD) (DDQ)] car il s'oppose à moins de transfert de charge et aux changements de sa densité électronique.

L'indice global d'électrophilie (ω) est un indice important d'électrophilie et de grandes valeurs sont des caractéristiques de la plupart des systèmes électrophiles **[9]**; ainsi le complexe [(β-CD) (TCNE)] est plus électrophile que [(β-CD) (DDQ)] pour la méthode B3LYP/6-31 G (d,p) dans le vide.

V.3.3 Analyse NBO (*Natural Bonde Orbital*)

Pour mieux comprendre l'interaction intermoléculaire des complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)], une analyse orbitale des liaisons naturelles **[10]** a été réalisée avec DFT/6-31G (d, p) méthode, qui fournit beaucoup d'informations sur la nature et la force des interactions intermoléculaires du point de vue des interactions orbitales locales et leur énergie de perturbation de second ordre ($E^{(2)}$). Plus la valeur $E^{(2)}$ est grande, plus l'interaction entre les donneurs et les accepteurs d'électrons est intense **[11]**.

La délocalisation de la densité électronique entre les orbitales occupées (liantes ou non-liantes) et les orbitales vacantes (anti-liantes) correspond à une interaction stabilisante donneur-accepteur **[12]**. Pour chaque donneur (i) et accepteur (j), l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ **[10]** associée à la délocalisation i → j est estimée en fonction de l'équation. (V. 7):

$$\mathbf{E^{(2)} = q_i \frac{F_{(i,j)}}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}} \qquad \text{(V.7)}$$

Où q_i est l'occupation orbitale donneuse, ε_i et ε_j sont les éléments diagonaux et F_{ij} est l'élément non diagonal de la matrice Fock NBO.

Le tableau V.6 montre les interactions donneur-accepteur et leurs énergies de stabilisation $E^{(2)}$ correspondant aux structures optimisées des complexes obtenues en utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-31 G (d,p) dans le vide.

Tableau V.6 Les orbitales donneuses partielles d'électrons, les orbitales acceptrices d'électrons et les énergies correspondantes $E^{(2)}$ (kcal/mol) pour les complexes [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)] par DFT/6- 31G (d,p).

Complexes	Donneur NBO(i)	Accepteur NBO(j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
DDQ/ β-CD	β-CD donneur et DDQ accepteur		
	LP(1) O 60	BD*(1) C 158-N 159	0.46
	BD(1) C 12-H 134	BD*(1) C 150-Cl 160	0.19
	BD(1) O 71-H 84	BD*(2) C 156-N 157	0.29
	LP(1) O 18	BD*(1) C 150-Cl 160	0.10
	DDQ donneur et β-CD accepteur		
	LP(1) N 157	BD*(1) O 71-H 84	2.70
	BD(1) C 156-N 157	BD*(1) O 71-H 84	0.07
	BD(2) C 156-N 157	BD*(1) O 71-H 84	1.63
	LP(1) O 155	BD*(1) C 53-H 114	3.17
	BD(2) C 148-O 155	BD*(1) C 53-H 114	1.71
	LP(1) Cl 160	BD*(1) C 12-H 134	0.62
	LP(1) O 154	BD*(1) O 57-H 79	2.57
	BD(2) C151-O 154	BD*(1) O 57-H 79	1.00
	BD(1) C 150-Cl 160	BD*(1) C 12-H 134	0.09
	LP(1) Cl 160	BD*(1) C 7-H 128	0.27
TCNE/ β-CD	β-CD donneur et TCNE accepteur		
	LP(1) O 61	BD*(2) C 156-N 157	0.12
	LP(2) O 61	BD*(3) C 156-N 157	0.58
	BD(1) O 61-H 81	BD*(2) C 156-N 157	0.10
	LP(1) O 57	BD*(2) C 154-N 155	0.13
	BD(1) O 57-H 79	BD*(2) C 154-N 155	0.77
	LP(1) O 76	BD*(1) C 156-N 157	0.11
	BD(1) O 76-H 80	BD*(1) C 156-N 157	0.21
	BD(1) C 28-H 131	BD*(3) C 152-N 153	0.08
	TCNE donneur et β-CD accepteur		
	LP(1) N 153	BD*(1) C 35-H 123	2.93
	BD(2) C 152-N 153	BD*(1) C 35-H 123	0.08
	LP(1) N 155	BD*(1) O 57-H 79	9.44
	BD(1) C 154-N 155	BD*(1) O 57-H 79	0.24
	BD(2) C 154-N 155	BD*(1) O 57-H 79	1.40
	LP(1) N 157	BD*(1) O 73-H 82	2.53
	BD(3) C 156-N 157	BD*(1) O 73-H 82	1.20
	LP(1) N 157	BD*(1) O 76-H 80	7.29
	BD(3) C 156-N 157	BD*(1) O 76-H 80	0.59
	LP(1) N 151	BD*(1) C 42-H 100	1.42

On peut voir à partir de ces résultats qu'un grand nombre d'interactions non-liantes-anti-liantes et liaison-anti-liantes se produisent entre la molécule donneuse (β-CD) et les accepteurs (DDQ et TCNE) (Figure V.2).

Les énergies d'interaction de ces contacts sont comprises entre 0,07 kcal/mol–3,17 kcal/mol pour [(β-CD) (DDQ)] et 0,08 kcal/mol–9,44 kcal/mol pour [(β-CD)(TCNE)] . Les interactions sont expliquées en détail comme suit.

Dans le complexe [(β-CD) (DDQ)], une interaction importante est observée entre LP(1) O155 de DDQ et BD*(1) C53-H114 de β-CD et correspond à 3,17 kcal/mol. Une autre interaction importante est observée entre LP(1) N157 et BD*(1) O71-H84 correspond à 2,70 kcal/mol. De plus, nous distinguons également une interaction non-liante-anti-liante entre les deux partenaires, cette interaction est établie entre BD(2) C156-N157 et l'anti-liaison vacant BD*(1) O71-H84 avec une valeur d'énergie de stabilisation (1,63 kcal/mol). Lorsque DDQ agit comme donneur, présence de liaison H intermoléculaire correspondant aux deux orbitales donneur-accepteur d'électrons : BD(2) C151-O154 vers BD*(1) O57-H79, LP(1) Cl160 vers BD *(1) C12-H134, BD(2) C148-O155 vers BD*(1) C53-H114 et LP(1) O154 vers BD*(1) O57-H79 entraîne respectivement une stabilisation de 1,00 , 0,62, 1,71 et 2,57 kcal/mol.

Dans le cas du complexe [(β-CD) (TCNE)], on note également qu'il existe une forte interaction de liaison hydrogène entre N155 et H79 qui peut être caractérisée par l'interaction orbitale LP (1) N155 vers BD*(1) O57-H79 et la valeur énergétique correspondante de cette interaction est de 9,44 kcal/mol. Une autre interaction importante est observée entre LP (1) N157 et BD*(1) O76-H80 correspond à 7,29 Kcal/mol. Deux autres interactions sont observées : la première entre LP (1) N151 et BD*(1) C42-H100 et la seconde entre LP (1) N153 et BD*(1) C35-H123 avec une énergie de stabilisation égale respectivement, à 1,42 et 2,93 Kcal /mol.

D'après les résultats des calculs de NBO, nous pouvons conclure que le transfert de charge entre les orbitales occupées et vacantes de donneur/accepteur et les interactions hydrogènes intermoléculaires sont les contributions majeures de la stabilisation du complexe.

V.3.4 Propriétés optiques non linéaires (NLO)

Des investigations théoriques ont été menées afin de comprendre l'origine microscopique du comportement non linéaire de la molécule étudiée. L'étude implique le calcul des tenseurs de moment dipolaire (μ), de polarisabilité (α) et de première hyperpolarisabilité (β) de la molécule.

Le logiciel Gaussian 09 fournit six composants polarisables et chacun représente respectivement à α_{XX}, α_{xy}, α_{yy}, α_{xz}, α_{yz}, α_{zz} . Pour une hyperpolarisation, nous obtiendrons dix composants hyper polaires et que chacun représente respectivement à β_{xxx}, β_{xyy}, β_{xyy}, β_{yyy}, β_{yzz}, β_{xyz}, β_{yz}, β_{xzz}, β_{yzz}, β_{zzzz}. Pour l'hyperpolarisabilité, nous obtiendrons dix composants hyper polaires et chacun représente respectivement à βxxx, βxxy, βxyy, βyyy, βxxz, βxyz, βyyz, β_{xzz}, β_{yzz}, β_{zzz}.

En utilisant les composantes x, y et z, l'amplitude du moment dipolaire statique total, la polarisabilité isotrope et l'hyperpolarisabilité de premier ordre peuvent être calculées par les équations suivantes **[13]** :

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (V.8)$$

$$\alpha = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} /3 \quad (V.9)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^1 \quad (V.10)$$

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (V.11)$$

Tous les identifiants NLO obtenus à partir des équations ci-dessus ont été calculés aux niveaux de théorie DFT/6-31G (d,p) pour fournir ses propriétés non linéaires et sont répertoriés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne (α: 1a.u = 0,1482 × 10^{-24} esu) et la première hyperpolarisabilité moyenne (β: 1a.u = 8,6393 × 10^{-33} esu) des complexes [(β-cd)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)] par la méthode DFT / 6-31G (d,p).

Paramètres	**[(β-CD)(DDQ)]**	**[(β-CD)(TCNE)]**
μ, D		
μ_x	1.1151	-0.9884
μ_y	2.4721	-1.8645
μ_z	-4.3297	-0.2459
μ	5.1089	2.1245
Polarisabilité		
α_{xx}	-532.7838	-508.5661
α_{xy}	1.3120	-13.1103
α_{yy}	-517.5080	-495.4679
α_{xz}	-10.4001	-9.6392
α_{yz}	6.0024	-7.5920
α_{zz}	-587.2783	-526.7995
α (a.u)	-545.8567	-510.2778
α [10^{-24} esu]	-80.8959	-75.6231
La première hyperpolarisabilité		
β_{xxx}	27.6487	-29.6212
β_{xxy}	22.9674	-71.9374
β_{xyy}	71.7486	3.0716
β_{yyy}	73.4107	30.8195
β_{xxz}	25.3357	74.1887
β_{xyz}	29.1582	-27.5290
β_{yyz}	81.4490	60.5808
β_{xzz}	-41.4961	-57.7181
β_{yzz}	78.8013	1.0967
β_{zzz}	-375.7601	-187.7123
β (a.u)	326.1719	107.2645
β [10^{-30} esu]	2.8178	0.9266

Le moment dipolaire le plus élevé a été déterminé à 5,1089 D pour [(β-CD) (DDQ)], tandis que le plus bas a été prédit à 2,1245 D pour [(β-CD) (TCNE)]. La polarisabilité de [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)] est calculée respectivement à ($-80,8959\times10^{-24}$ et $-75,6231\times10^{-24}$) esu.

L'ampleur de l'hyperpolarisabilité moléculaire β est l'un des facteurs clés du système NLO. La première valeur β d'hyperpolarisabilité statique calculée est égale respectivement à $2,8178\times10^{-30}$ esu et $0,9266\times10^{-30}$ esu pour [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)] et qui est environ 7 et 2 fois supérieures à celles de l'urée (pour l'urée β est de $0,3728\times10^{-30}$ esu) [59]. Ainsi, la valeur élevée du moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité du premier ordre représentent le potentiel NLO du complexe actuel.

V.3.5 Analyse QTAIM

Les applications de l'analyse QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) sont accrues pour l'étude des interactions intra et inter moléculaires, en particulier les liaisons hydrogènes. L'analyse QTAIM a été faite par le logiciel ADF **[14]**. Les paramètres topologiques importants; La densité électronique totale ρ(r) et son Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ ont été obtenus à partir de calculs QTAIM afin de donner plus d'informations sur les propriétés des points critiques des liaisons (BCPs) **[15-17]**; notamment les points critiques des liaisons hydrogènes (3,-1), ils doivent être positifs et compris entre 0,002 et 0,04 et entre 0,024 et 0,139 pour ρ(r) et $\nabla^2\rho(r)$ respectivement selon la théorie de Bader **[15]** .

Les interactions intermoléculaires entre la molécule (β-CD) et les accepteurs (DDQ et TCNE) identifiées via une analyse AIM [66] sont représentées sur les figures V.6 et V.7. Les valeurs des densités électroniques totales ρ (r) et son Laplacien $\nabla^2\rho(r)$, de la densité d'énergie cinétique et de l'énergie totale aux BCP_S sont présentés dans le tableau V.8.

Comme le montrent le tableau V.8 et la figure V.5, il existe trois interactions de liaison hydrogène différentes dans le complexe [(β-CD) (DDQ)] : O….H, Cl….H et N….H. Au BCP important entre O155 et H114, la densité de charge ρ(r) et son laplacien ∇2ρ(r) sont respectivement de 0,0164 a.u. et 0,0666 a.u. Ce BCP a également la valeur la plus élevée de l'énergie totale H(r) = 0,0482 a.u. Deux autres BCPS sont observés: Cl160….H128 et O154….H79 avec une densité de charge ρ(r) égale respectivement à 0,0047 a.u. et 0,0142 a.u.

La présence de cinq BCPS dans [(β-CD) (DDQ)] révèle qu'il existe des interactions intermoléculaires entre DDQ et β-CD.

Tableau V.8 Paramètres topologiques des complexes [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD) (TCNE)] calculés par la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), DFT/6- 31G (d,p).

Complexes	**BCPs**	**ρ(r)**	**$\nabla^2\rho(r)$**	**V(r)**	**G(r)**	**H(r)**	**-G/V**
DDQ/ β-CD	O155….H114	0.0164	0.0666	-0.0162	0.0644	0.0482	3.9753
	Cl160….H128	0.0047	0.0178	-0.0024	0.0034	0.0010	1.4166
	Cl160….H134	0.0061	0.0253	-0.0036	0.0050	0.0014	1.3888
	O154….H79	0.0142	0.0647	-0.0153	0.0157	0.0004	1.0261
	N157….H84	0.0131	0.0592	-0.0129	0.0138	0.0009	1.0697
TCNE/ β-CD	N151….H100	0.0070	0.0256	-0.0040	0.0054	0.0014	1.3500
	N153….H123	0.0099	0.0352	-0.0073	0.0080	0.0007	1.0958
	N157….H82	0.0124	0.0549	-0.0119	0.0128	0.0009	1.0756
	N157….H80	0.0158	0.0755	-0.0170	0.0179	0.0009	1.0529
	N155….H79	0.0193	0.0978	-0.0223	0.0233	0.0010	1.0448

ρ(r): Densité d'électrons à point critique, ∇2ρ(r): point critique laplacian, V(r): Point critique Densité d'énergie potentielle, G(r): forme lagrangienne de densité d'énergie cinétique, H(r): point critique Énergie totale (toutes les unités sont exprimées en a.u).

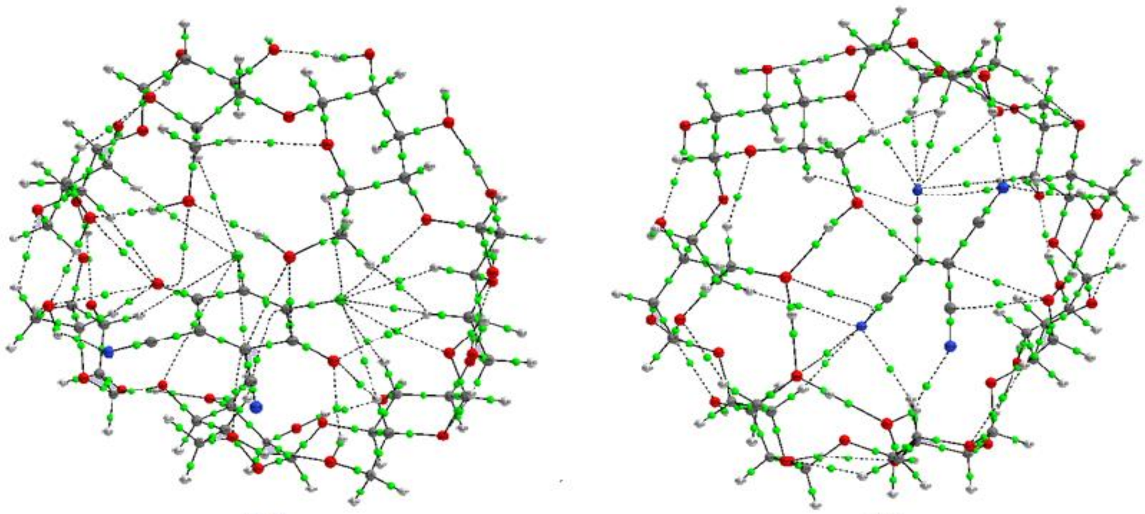


Figure V.5 Graphes moléculaires QTAIM des complexes (a): [(β-CD)(DDQ)] et (b):[(β-CD)(TCNE)] montrant différents types d'interactions.

Dans le complexe [(β-CD) (TCNE)], cinq liaisons (N….H) d'hydrogènes intermoléculaires ont été observés. La quantité maximale de densité électronique (0,0193 a.u) attribuée à l'interaction (N155….H79) est liée au laplacien (∇2ρ(r) = 0,0978 a.u) et (H(r) = 0,0010 a.u). De même, le BCP lié à l'interaction entre H100 et N151 a également une densité de charge plus faible (0,0070 a.u) et un laplacien égal à 0,0256 a.u. avec H(r) = 0,0014 a.u.

Comme le montre le tableau V.8, toutes les densités de charge au BCPS sont relativement faibles, et leur laplacien est positif ; cela indique que les interactions sont des

interactions typiques à coque fermée.

Les résultats respectifs du NBO et de l'AIM semblent concordants avec respect de la nature des principaux sites réactifs et de leurs énergies d'interaction, bien que les bases théoriques des deux approches théoriques soient différentes. Les figures V.6 et V.7 illustrent une corrélation graphique entre les valeurs d'énergie de perturbation des interactions entre les deux orbitales situées aux deux extrémités des chemins de liaison, et les densités électroniques des points critiques correspondants. Plus l'énergie de perturbation est grande, plus la densité électronique est grande. Par conséquent, les résultats AIM obtenus étaient en accord avec ceux de l'analyse NBO.

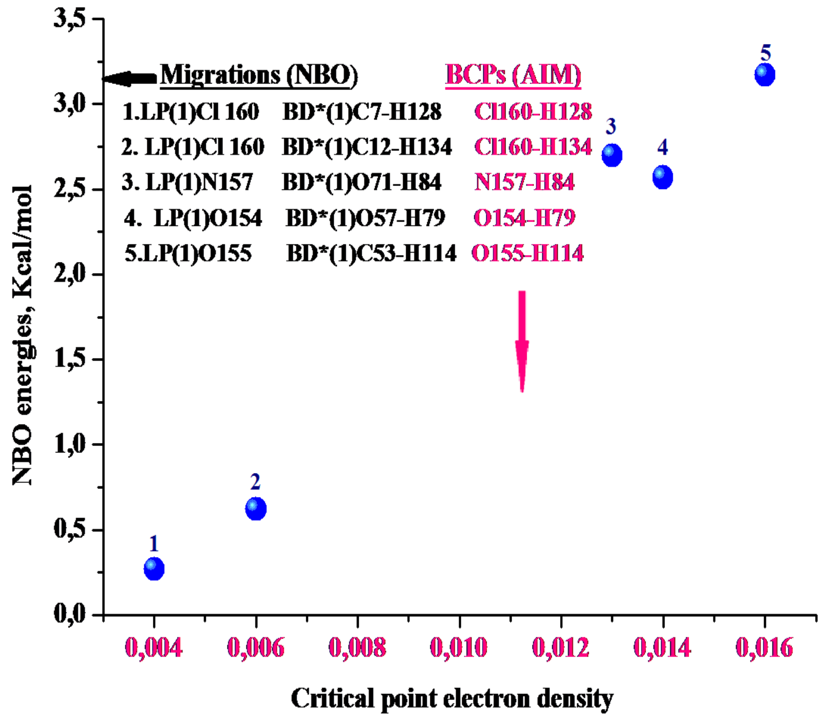


Figure V.6 Corrélation graphique de [(β-CD)(DDQ)] entre les énergies de perturbation ($E^{(2)}$ en kcal/mol) et les densités électroniques ρ(BCP) des points critiques correspondants.

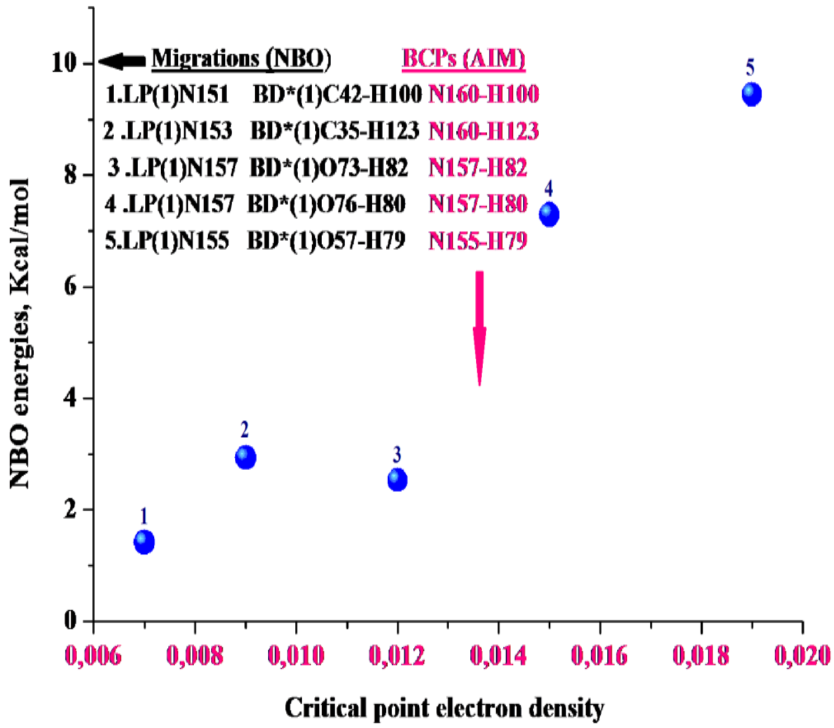


Figure V.7 Corrélation graphique de [(β-CD)(TCNE)] entre les énergies de perturbation ($E^{(2)}$ en kcal/mol) et les densités électroniques ρ(BCP) des points critiques correspondants.

V.3.6 Détection des interactions non covalentes

La technique du gradient de la densité réduite (RDG) peut être exploitée pour détecteur les interactions non covalentes développées au sein des complexes de [(β-CD)(DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)].

Ainsi dans sa représentation 2D (Figure V.8), les liaisons hydrogène sont localisés dans la partie où sign (λ_2).ρ est de -0.020 unités atomiques, les liaisons de van der Waals pour ses valeurs nulles et les répulsions stériques pour des valeurs positives.

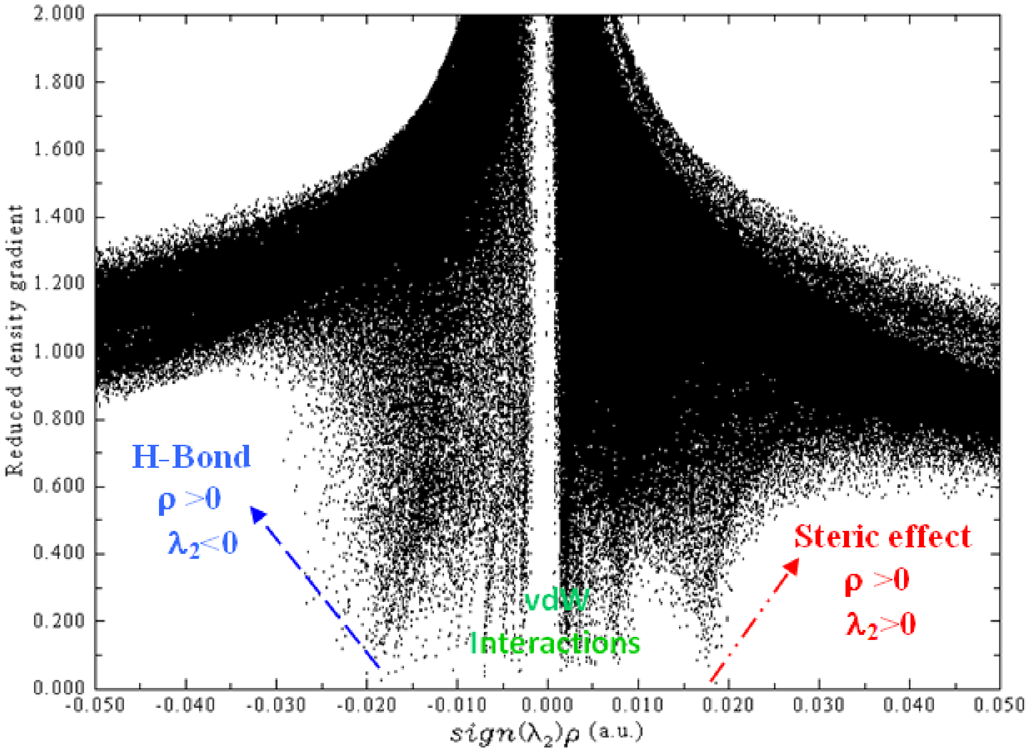


Figure V.8 Représentation 2D de l'analyse RDG du complexe [(β-CD)(DDQ)]

Dans la représentation 3D (Figure V.9) en analyse RDG visualise par l'intermédiaire des couleurs la prédominance des différentes interactions la couleur verte qui entoure la molécule de DDQ que les forces de van der waals sont responsables de la stabilisation du complexe de transfert de charge

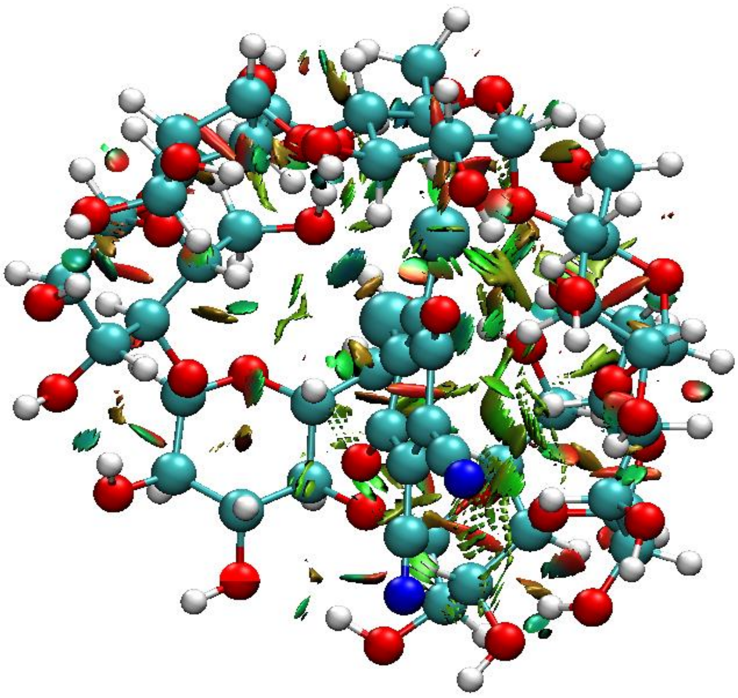


Figure V.9 Représentation 3D de l'analyse RDG du complexe [(β-CD)(DDQ)]

Références bibliographiques

[1] M. J. Frisch, et al. /Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford, CT, **2009**.

[2] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Shawnee Mission KS, GaussView, Version 5, Semichem Inc., **2009**.

[3] F. Biegler–KÄonig, J. SchÄonbohm and D. Bayles, Update of the AIM 2000-Program for atoms inmolecules. J. Comput. Chem. 23, **2002**, 1489.

[4] T. A. Keith, AIMAll. TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA. **2013**, Version 13.02.26.

[5] B. Naveen, L. Arunapriya, T. Parthasarathy, Ind. J. Chem. A 55, **2016**, 1209–1215.

[6] P. Manojkumar, N. Venkatesh and G. Suresh et al. / Chemical Data Collections 29, **2020**, 100493.

[7] M. Govindarajan, S. Periandy, K. Carthigayen. Spectroscopic (FT-IR, FTRaman, UV and NMR) investigation and NLO, HOMO–LUMO, NBO analysis of organic 2,4,5 trichloroaniline. Spectrochim. Acta A 97, **2012**, 411–422.

[8] G. L. Missler, D. A. Tar inorganic Chemistry, 2nd edition ,Prentice –Hallupper Saddle River, NJ, USA, **1999**.

[9] R. G. Parr, L. V. Szent paly, S. Liu, J Am Chem Soc, 121, **1999**, 1922–1924.

[10] A. E. Reed, L. A. Curtiuss, F. Weinhold, Chem. Rev. 88, **1988**, 899–926.

[11] M. Zapoli, H. Raissi, Struct Chem, 26, **2015**, 1059–1075.

[12] Y. Erdogdu, D. Manimaran, M. T. Güllüo, M. Amalanathan, I. Hubert Joe, S. Yurdakul, J. Optic Spectro, 114, **2013**, 525– 536.

[13] K. S. Thanthiriwatte, K. M. Nalin de Silva / Journal of Molecular Structure (Theochem) 617, **2002**, 169–175.

[14] E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, O. Baseggio, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, C. Daul, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A. Goez, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J.W. Kaminski, G. van Kessel, C. König, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peeples, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, J.I. Rodríguez,

P. Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, D. Schlüns, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Stener, M. Swart, D. Swerhone, V. Tognetti, G. teVelde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev. ADF **2017**, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com

[15] R. F. W. Bader, Oxford University Press, Oxford, **1990**.

[16] C. F. Matta, R. J. Boyd, Wiley, Weinheim, **2007**.

[17] P. S. V. Kumar, V. R. Vendra, V. Subramanian, J Chem Sci, 10, **2016**, 1527–1536.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude expérimentale et théorique sur les complexes de transfert de charge entre la molécule du β-cyclodextrine en tant que donneur et deux molécules en tant qu'accepteurs d'électrons π : DDQ et TCNE. L'étude expérimentale confirme la formation des complexes stables de stœchiométrie 1:1.

Les complexes sous forme solide ont été synthétisés et caractérisés par les techniques spectroscopiques IR-TF et RMN du proton. Ces caractérisations confirment l'existence d'une interaction par transfert de charge associée à la migration du proton de β-CD vers les accepteurs (DDQ et TCNE) pour les complexes [(β-CD) (DDQ)] et [(β-CD)(TCNE)] montrant des liaisons hydrogènes intermoléculaires (N^+… H–O^-) et (C=O^+…H–O^-).

Les études de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont confirmé le mode d'interaction entre le β-CD et les accepteurs (DDQ et TCNE) en comparant les résultats théoriques obtenus avec les données expérimentales.

Une analyse NBO nous a permis, par la suite, de calculer les valeurs des énergies de stabilisation E^2 et d'effectuer une analyse des charges naturelles. Ces résultats ont bien confirmé la formation des complexes de transfert de charge.

D'un autre côté, l'écart énergétique $E_{HOMO-LUMO}$ dans chaque complexe a confirmé qu'un transfert de charge intermoléculaire a été effectué au sein du système moléculaire étudié.

Enfin, la prédiction des propriétés de liaison s'est appuyée sur deux approches : l'analyse topologique QTAIM et l'analyse orbitalaire NBO, celles-ci nous ont permis d'expliquer la nature et la rigidité des liaisons hydrogènes notamment altérées dans les structures des deux complexes étudiés.

L'ensemble des calculs théoriques réalisés démontre une parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux.

Comme perspectives a ce travail, nous envisageons de compléter ce travail en utilisant:

- Complexe de transfert de charge entre le α-cyclodextrine et des accepteurs π en présence et en absence du solvant.
- Applications des nouvelles techniques d'analyses computationnelles.